

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 160

September 1958

Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Agrikulturchemischen und Bodenkundlichen Institut der Universität Göttingen

Scheffer, F., W. Ziechmann und H. Schlüter, Über die Sedimentation von Huminsäuren in der Ultrazentrifuge (mit 6 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle) 1

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. M.

Lamparsky D. und E. Rack, Untersuchungen über die Adsorption wasserlöslicher organischer Verbindungen an Baumwolle. 1. Mitteilung: Die Adsorption von amino- bzw. hydroxyl-substituierten aromatischen Verbindungen (mit 11 Abbildungen) 7

Aus dem AEG-Forschungsinstitut Frankfurt a. M.

Zehler, V., Zur Korngrößenverteilung in Mahlpulvern (mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle). . . 16

Aus dem Physikalisch-Chemischen Universitätsinstitut Leipzig

Gärtner, K. und R. Griebbach, Oberflächengröße und Porenstruktur von Kieselgelen in Abhängigkeit von ihrer Vorgeschichte (mit 8 Abbildungen und 1 Tabelle). 21

From the Chemical Laboratory, Mahakoshal Mahavidyalaya, Jabalpur, M. P. (India)

Gore, V., Periodic Coagulation in the Mutual Coagulation of Sols (with 2 tables). 27

From the Laboratories for Physical Chemistry, Birla College of Science, Pilani Rajasthan (India)

Gupta, S. L., Effect of Methylene Blue on the Capacity of the Dropping Mercury Electrode (with 3 figures) 30

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Prakash, Satya and Ashim Kumar Ghosh, The Influence of Ultrasonic Waves on the Viscosity of Ceri Hydroxide Sol (with 3 figures and 4 tables) 33

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

INHALT (Fortsetzung)

From the Chemistry Department, University of Lucknow, Lucknow (India)

- Chatterji, A. C. and Harihar Nath Bhargava, Studies in Inorganic Polyelectrolytes – Part II. Graham's Salt: Viscosity Behaviour of Aqueous Solutions and Effect of Addition of Salts on Viscosity (with 7 figures and 8 tables) 35

From the Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo (Japan)

- Inoue, Yukihiro and Yonosuke Kobatake, Notes on Torsional Oscillation Method for Measuring the Rheological Properties of Polymer Films and Coatings (with 6 figures and 1 table). . . 44

Aus dem Forschungsinstitut der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG.“, Werk Obernburg

- Wiloth, Fritz, Über den Mechanismus und die Kinetik der ϵ -Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 13. Mitteilung: Die Reaktionskonstanten der Endgruppenkondensation bei Poly- ϵ -Aminocapronsäure und bei Poly-7-Aminoheptansäure (mit 8 Abbildungen und 7 Tabellen) 48

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus der Universität des Saarlandes, Physikalisches Institut, Saarbrücken

- Nieboj, Hans-Peter, Über ein Aerosolspektrometer zur Messung der Größe, der elektrischen Ladung und der Dichte von Staubteilchen 58

- Buchbesprechungen 59

- Zur Besprechung eingegangene Bücher 61

- Referate 61

Demnächst erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. K. Denbigh (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. K. J. Oel (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. W. Jost (Göttingen) · Etwa XIV, 500 Seiten mit 47 Abbildungen. 1958. Ganzleinen ca. DM 40,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Aus dem Agrikulturchemischen und Bodenkundlichen Institut der Universität Göttingen

Über die Sedimentation von Huminsäuren in der Ultrazentrifuge

Von F. Scheffer, W. Ziechmann und H. Schlüter

Mit 6 Abbildungen in 11 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 23. Juni 1958)

1. Vorbemerkung

Huminsäuren sind die dunkelgefärbten, in Alkalien löslichen und mit Säuren fällbaren Anteile des postmortalen, organischen Komplexes im Boden, des Humus. Über ihre chemische Konstitution ist wenig bekannt, ebenso über ihre biologische, biochemische und kolloidchemische Funktion im Boden. Trotzdem ist ihre Bedeutung für die Bodenfruchtbarkeit, die gesamten Nährstoffverhältnisse im Boden, seinen physikochemischen und kolloiden Zustand erwiesen, so daß die Agrikulturchemie, die Bodenkunde, Bodenbiologie und Kolloidchemie, um nur einige der interessierten Disziplinen aufzuzählen, gezwungen sind, sich mit diesen Stoffen auseinanderzusetzen.

Wenn man ihre natürliche Bildungsweise und die unübersehbare Vielzahl der Ausgangsmaterialien berücksichtigt, dann erscheint es einleuchtend, daß es sich bei den natürlichen Huminsäuren um höhermolekulare, uneinheitliche Substanzen handelt. Die Aufklärung dieser wichtigen Gruppe von Naturstoffen wird wesentlich davon abhängen, ob es gelingt, ihre Uneinheitlichkeit auf eine Vielzahl von vorhandenen Teilchengrößen, d. h. Polymolekularität, oder auf die unterschiedliche chemische Individualität der Fraktionen zurückzuführen. Möglicherweise wird auch mit dem gleichzeitigen Vorliegen dieser Kriterien zu rechnen sein. Damit wird aber diese Frage dahingehend erweitert, festzustellen, welche Variationsmöglichkeiten bei den verschiedenen Huminsäuren und bei welchen im einzelnen in Betracht kommen.

Auch hier wird – wie bei vielen Naturstoffen – ihre Lösung nur auf dem Wege über Modellsubstanzen erreichbar sein: aus der Vielzahl der möglichen, nebeneinander herlaufenden Reaktionsfolgen werden durch die Wahl nur eines Ausgangsstoffes alle bis auf eine, an sich schon übersichtliche Reaktion ausgeschieden.

Zur Gewinnung synthetischer Huminsäuren als Modellsubstanzen eignen sich vornehmlich Polyoxybenzole (z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Chinon, Gallussäure u. a.) und gewisse Derivate. Ihre Oxydation kann in Wasser oder Wasser/Alkohol als Sauerstoff nach Zugabe von Natronlauge erfolgen. Dabei wird u. a. der Sauerstoffverbrauch, die elektrische Leitfähigkeit und der p_H -Wert gemessen (Abb. 1). Durch Zugabe von Ammoniak oder anderen stickstoffhaltigen Verbindungen kann die Huminsäurebildung unter Einbau von Stickstoff modifiziert werden. Eine weitere Variation besteht darin, die Huminsäurebildung in Gegenwart von mit OH-Ionen belegten Austauschern ohne direkte Zugabe von Natronlauge zu vollziehen oder in Anwesenheit von SiO_2 , wobei die Huminsäurebildung im neutralen Medium unter äußerst milden Bedingungen erfolgen kann.

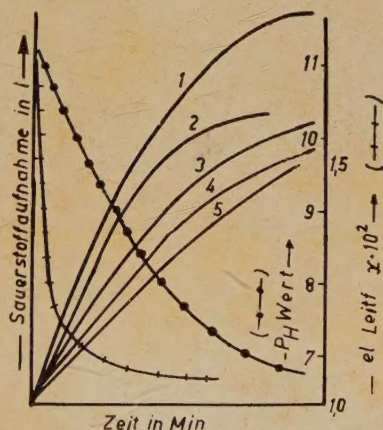


Abb. 1. Verlauf der Sauerstoffaufnahme, elektrischen Leitfähigkeit und des p_H -Wertes während der Oxydation von Hydrochinon im homogenen System in alkalischer Lösung

Die Teilchengewichtsbestimmung stößt bei Huminsäuren auf besondere Schwierigkeiten: ihre schlechte Löslichkeit, ihre Uneinheitlichkeit, die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. So kommt es, daß fast alle in der niedermolekularen Chemie üblichen Methoden hier versagen.

Es wurde daher versucht, die Sedimentation mit der Ultrazentrifuge, die im Bereich der Eiweißchemie, der Virologie und der

Kunststoffchemie längst heimisch geworden ist, auch auf dem Gebiete der Huminsäuren anzuwenden. Hierzu müssen die technischen und chemischen Vorbedingungen geklärt werden, Auswerte- und Störmöglichkeiten diskutiert werden, um später im Verein mit spektroskopischen Untersuchungen den Zusammenhang von Teilchengröße und chemischer Konstitution der Huminsäuren zu beleuchten.

Die ersten Sedimentationsversuche mit Huminsäuren wurden von *Welte* (10) durchgeführt. Er konnte keine eindeutige Wanderung von sedimentierenden Teilchen beobachten und schloß daraus auf den polydispersen Charakter seiner Präparate. Eines zeigen diese Experimente deutlich, daß ein Gelingen von Sedimentationsversuchen mit stark gefärbten Huminsäuren nur möglich ist, wenn die Beobachtung ihrer Sedimentation verbessert wird, eine starke Lichtquelle benutzt und vor allem, wenn das uneinheitliche Material weitgehend aufgetrennt wird.

Nachdem in den letzten Jahren für diese Messungen das auch unseren Versuchen zugrunde liegende Verfahren von *Philpot-Svensson* (9) wegen seiner relativ leichten Auswertbarkeit und Übersichtlichkeit immer mehr in den Vordergrund trat, konzentrierten wir unsere Vorarbeiten auf die beiden anderen Punkte.

2. Vorbereitung der Sedimentationsversuche

a) Auftrennung der Huminsäuren

Die Uneinheitlichkeit der synthetischen und natürlichen Huminsäuren kann leicht durch ihre Auftrennung mittels Papierchromatographie und Papierelektrophorese bewiesen werden. Beide Verfahren wurden zunächst für qualitative Untersuchungen verwandt (4). Die hier eingesetzte Papierelektrophorese mußte daher entsprechend den Forderungen nach gewinnbaren Substanzmengen geändert werden.

Nach dem Verfahren von *Grassmann* und *Hannig* wurde bei Feldstärken von 20–30 V/cm und einem p_H -

Wert von 8,6 gearbeitet und ein kontinuierlicher Übergang zwischen mehreren Hauptfraktionen beobachtet (Abb. 2). Die Säulenelektrophorese nach *Bockemüller* und *Rebling* ergibt bei Feldstärken von 10–15 V/cm in einer Pufferlösung mit einem p_H -Wert von 8,6 drei Fraktionen. Zur Sedimentation wurden die nach *Bockemüller-Rebling* gewonnenen Fraktionen benutzt, nachdem ihre Elementaranalyse ermittelt und die Spektren im UV- und IR-Gebiet gemessen wurden (6).

b) Die Beleuchtung

In der serienmäßig gebauten Ultrazentrifuge der Phywe AG Göttingen, mit der diese Versuche durchgeführt wurden, ist eine Quecksilberdampfampe (HBO 200) als Beleuchtungsquelle eingebaut. Von dem ausgestrahlten Licht dieser Lampe wurde von den gefärbten Huminsäuren derart viel absorbiert, daß wir selbst bei Belichtungszeiten von 1 Minute nur schlecht auswertbare Aufnahmen erhielten.

Durch den Einbau einer Wolframbandlampe, die eine relativ höhere Lichtintensität im Wellenbereich des Rotlichtes hat, wurde die Lichtabsorption durch die Huminsäurelösung wesentlich herabgesetzt. Somit war jetzt die Möglichkeit gegeben, bei Verwendung der photographischen Platte Superomnia und Spektralrot (Perutz) bei nicht allzu hohen Belichtungszeiten gute Aufnahmen zu bekommen.

2. Sedimentationsversuche

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Sedimentation ist nach *Svedberg* (8) die zusätzliche Ermittlung des Diffusionskoeffizienten notwendig:

$$M = \frac{R \cdot T \cdot s}{D (1 - v \cdot \rho)}$$

R allgemeine Gaskonstante 8,3149 $\left[\frac{\text{dyn} \cdot \text{cm}}{^\circ\text{K}} \right]$

T absolute Temperatur $[^\circ\text{K}]$

v spezifisches Volumen der sedimentierten Substanz $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$

ρ Dichte des Lösungsmittels $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$

s Sedimentationskonstante $[\text{sec}]$

D Diffusionskoeffizient $[\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}]$.

Schon die einleitenden Vorversuche ergaben bei Huminsäuren in einer Konzentration von 0,01% in 0,1 n NaOH bei einer Umdrehungszahl pro Minute (UpM) von 50000 und einem Schwerfeld von 180000 g nach einer Stunde eine deutliche Aufhellung der Lösung und damit den Beweis der erfolgten Sedimentation, obwohl es nicht gelang, alle Huminsäuren zu sedimentieren und damit die Lösung völlig farblos zu bekommen.

Hierin ist schon ein Beweis der Uneinheitlichkeit bzw. der Polymolekularität der Huminsäuren zu ersehen.

In einigen Fällen sind trotz Auftrennung des Huminsäurepräparates mehrere Konzentrationsgradienten während der Sedimentation festzustellen (Abb. 3).

Die Ultrazentrifuge ist also hier in der Lage, die verhältnismäßig grobe elektrophoretische Auftrennung zu korrigieren. Es



Abb. 2. Trennung einer Huminsäure aus Schwarzerde mit der *Elphor*-V-Apparatur

kann u. U. gelingen, die Sedimentationskonstanten der bei den elektrophoretisch getrennten Fraktionen noch vorhandenen Komponenten zu ermitteln. Damit werden zwar

gangsmaterial über die Vorstufen zu den endoxydierten Huminsäuren mit einer Vergrößerung des Teilchengewichtes verbunden ist, aber gleichzeitig mit einem prozentualen

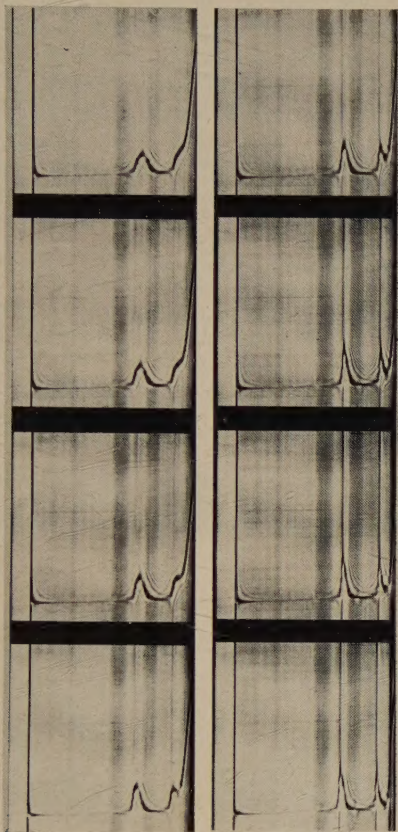


Abb. 3. Der Verlauf der Sedimentation einer Huminsäure aus Brenzkatechin im *Philpot-Svensson*-Verfahren

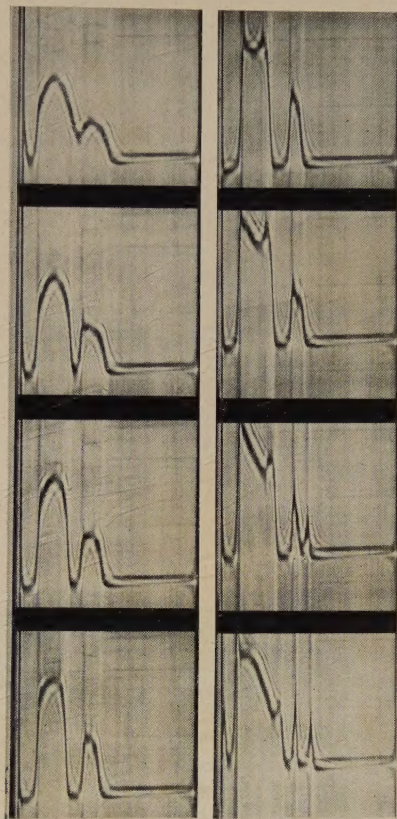


Abb. 4. Der Verlauf der Sedimentation einer Huminsäure aus Gartenboden im *Philpot-Svensson*-Verfahren

die Grenzen der elektrophoretischen Trennbarkeit deutlich, aber die Vielzahl der nicht auswertbaren Konzentrationsgradienten eines ungetrennten Materials (Abb. 4) beweist andererseits die Notwendigkeit einer vorherigen Auftrennung.

Es konnte bei einem Schwerfeld von 180000 g bereits nach einiger Zeit eine am Boden befindliche, schnell sedimentierende Fraktion beobachtet werden, d. h. eine mit recht hohem Teilchengewicht. Andererseits gelang es mit dieser Anordnung, der Normalzelle, nicht, andere Fraktionen mit wesentlich kleinerem Teilchengewicht zu sedimentieren. Offensichtlich reicht der Bereich der Teilchengewichte bei Huminsäuren von den Niedermolekularen bis zu den Hochmolekularen.

Wir haben Grund zu der Annahme, daß der Übergang vom niedermolekularen Aus-

Verlust an reaktiven Gruppen. Gerade aber die Anteile mit „Vorstufencharakter“, deren chemische Individualität noch ausgeprägt ist, sind für die Vorgänge im Boden oder als Modellsubstanzen von größerer Bedeutung als die verhältnismäßig reaktionsträgen Huminsäuren.

Zur unbedingt notwendigen Erfassung auch der relativ kleineren Teilchen wurde die von *Meyerhoff* (4) vorgeschlagene Unterschichtungszelle eingesetzt.

Durch den Unterschichtungsvorgang des Lösungsmittels mit der Lösung wird, wenn ihre Dichteunterschiede ausreichen, ein künstlicher Konzentrationsgradient geschaffen, der eine reale Beobachtungsmöglichkeit schafft. Dadurch wird die Grenze der Teilchengewichtsbestimmung von ca. 10000 bis 1000 herabgesetzt.

Mit dieser Anordnung war es nun möglich, bei einer ganzen Reihe von Präparaten auswertbare Diagramme zu erhalten, ein An-

zeichnen, daß auch bei den ausoxydierten Huminsäuren mit relativ niedrigen Teilchengewichten gewisser Fraktionen zu rechnen ist.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist bekanntlich nach einem kurzen Beschleunigungsvorgang (10^{-8} sec) gleich der Grenzgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$, die die in der Meßzelle schwebenden Teilchen erreichen, wenn auf sie eine dieser Bewegung proportional und entgegenwirkende Reibungskraft R wirkt.

Sedimentationsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = s \cdot x \cdot \omega^2$, wobei $x \cdot \omega^2$ die Zentripetalbeschleunigung [$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-2}$] und s die Sedimentationskonstante ist.

Die Ermittlung von s erfolgt nach

$$s = \frac{dx/dt}{x \cdot \omega^2},$$

wobei der Sedimentationsvorgang zu den Zeiten t_1 und t_2 beobachtet wird, wenn die Wegstrecken x_1 und x_2 für einen bestimmten Gradienten zurückgelegt sind. Der mittlere Abstand x wird mit

$$\frac{x_1 + x_2}{2}$$

eingesetzt, so daß sich für s ergibt:

$$s = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{\frac{x_1 + x_2}{2} \cdot \omega^2} = \frac{2(x_2 - x_1)}{(x_1 + x_2)(t_2 - t_1) \cdot \omega^2}.$$

Der streng gültigen Formel gegenüber, welche sich aus der Integration der Ausgangsgleichung ergibt, weist dieser Ansatz einen zu vernachlässigenden Fehler auf.

Parallel zur Ausmessung der Philpotkurven wurden in einigen Fällen photometrische Auswertungen dieser Kurven vorgenommen. Es ergab sich eine deutliche Zunahme der Lichtdurchlässigkeit mit steigender Sedimentationsdauer vom Rotationszentrum zum Zellboden hin, ein erneuter Beweis für die erfolgte Sedimentation (Abb. 5a und 5b) (Abstand zwischen den Aufnahmen 5 Min.)

Die hier dargestellten Experimente wurden in 0,1 n NaOH als Lösungsmittel vorgenommen.

Einflüsse eines stark ionisierten Lösungsmittels sind bereits bei der Sedimentation von Eiweißteilchen beschrieben worden. Um derartige Effekte hier auszuschalten, wurde ein Gemisch von Wasser und Dioxan (1:1) zur Lösung der aufgetrennten Fraktion verwandt. Mit diesem Lösungsmittel wurden dann alle Versuche wiederholt.

Es konnten alle Fraktionen in diesem Gemisch gelöst werden. Eine nachteilige Schlierenbildung wurde damit weder in der Normalzelle noch in der von Meyerhoff beobachtet.

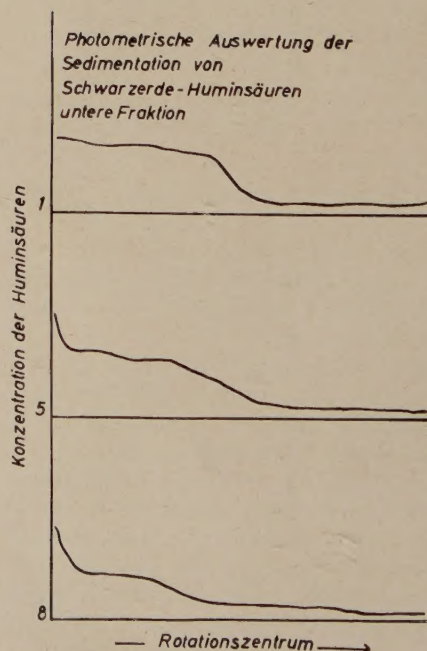
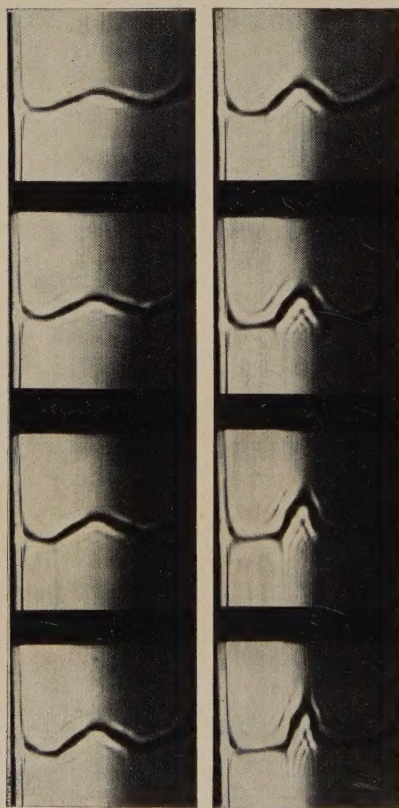


Abb. 5. Der Verlauf der Sedimentation einer elektrophoretisch getrennten Huminsäure aus Schwarzerde, untere Fraktion, im Philpot-Svensson-Verfahren

Im einzelnen konnten von den Fraktionen synthetischer und natürlicher Huminsäuren die in der Tabelle zusammengefaßten Sedimentationskonstanten ermittelt werden.

Hydrochinon-Huminsäuren mit N, elektrophoretisch getrennt	
{ untere Fraktion 23750 UpM	$s_{20} = 4,64 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
{ obere Fraktion	$s_{20} = 1,73 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
Hydrochinon- Huminsäure S, 5, III	$s_{20} = 4,97 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
Hydrochinon- Huminsäure S, 5, IV	$s_{20} = 1,07 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
Hydrochinon- Huminsäure (SiO ₂) Z, 5, I	$s_{20} = 2,26 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
Hydrochinon- Huminsäure (SiO ₂) Z, 5, II	$s_{20} = 2,64 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
Schwarzerde-Huminsäuren	
{ untere Fraktion a	$s_{20} = 4,22 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
{ untere Fraktion b	$s_{20} = 0,57 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
{ obere Fraktion	$s_{20} = 0,40 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
Huminsäuren	
aus Marschböden S 3 a	$s_{20} = 7,45 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
Huminsäuren	
aus Marschböden S 3 b	$s_{20} = 4,04 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$
Huminsäuren	
aus Marschböden S 21 a	$s_{20} = 0,707 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$

Die Sedimentationskonstanten sind auf 20°C bei dem verwandten Lösungsmittel normiert und somit untereinander vergleichbar.

4. Störeffekte

Die mikroskopische Auswertung der Sedimentation der in n/10 NaOH gelösten Schwarzerde-Huminsäuren ergab, daß sich die Grenzfläche Lösung/Lösungsmittel, also der Gradient in der Unterschichtungszelle nicht wie üblich nach außen, sondern zum Rotationszentrum hin bewegte. Diese Feststellung mußte noch bei einer Reihe von anderen Huminsäuren getroffen werden, so daß anzunehmen ist, daß es sich um eine bei diesen Stoffen verbreitete Erscheinung handelt.

Offenbar handelt es sich um eine Komponente mit sehr niedrigem Teilchengewicht, für die selbst ein Schwerfeld von 180 000 *g* nicht zur Sedimentation ausreicht. Schließlich ist dieser Befund ein Beweis für die nicht vollständig erfolgte Trennung; denn neben dieser zum Rotationszentrum wandernden Komponente wurde auch eine beobachtet, die normal sedimentiert und sich am Ende des Versuches am Zellboden abgesetzt hatte. Damit wird das Verhalten im Schwerfeld der Ultrazentrifuge erneut als ein wichtiges Kriterium für die Einheitlichkeit eines Huminsäurepräparates anzusehen sein.

Gofman (1) und Lewis (3) haben bei der Sedimentation von Proteinen, vor allem Albuminen, das gleiche Phänomen einer „negativen Sedimentation“, d. h. eine Wanderung der Teilchen zum Rotationszentrum hin, beobachtet. Sie führen diesen als Flotation bezeichneten Effekt auf einen Dichteunterschied zwischen Lösung und Lösungsmittel zurück. Demnach tritt die Flotation dann ein, wenn die Dichte der Untersuchungssubstanz geringer ist als die des Lösungsmittels.

In Einzelfällen läßt sich die Flotation durch Einführung eines *sf*-Wertes in ähnlicher Weise auswerten und zur Charakterisierung der Substanzen heranziehen wie die Sedimentation. Da aber die Flotation vom Unterschied der Dichte abhängig ist und durch Zugabe von Neutralsalzen verändert werden kann, ist eine einwandfreie Dichtebestimmung erforderlich, um zu vergleichbaren Werten zu gelangen. Aus den vorliegenden Ergebnissen muß angenommen werden, daß es sich bei der negativen Sedimentation von Huminsäuren um den gleichen Effekt der Flotation handelt wie bei einigen niedermolekularen Eiweißen.

Eine weitere Störung des Sedimentationsablaufes ist durch die Uneinheitlichkeit des Materials gegeben: es treten sowohl in 0,1 n

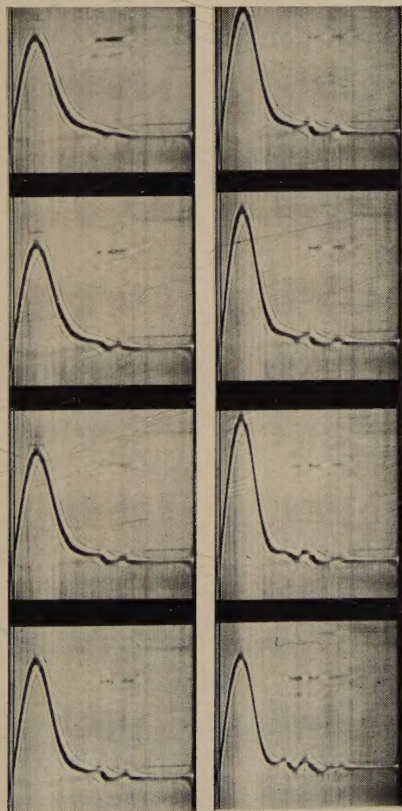


Abb. 6. Der Verlauf der Sedimentation einer elektrophoretisch getrennten Huminsäure aus Hydrochinon, obere Fraktion, im Philpot-Svensson-Verfahren

NaOH als auch Dioxan/Wasser als Lösungsmittel mehrere dicht nebeneinander liegende Gradienten auf, d. h. es handelt sich um Komponenten, die sich in ihrer Teilchengröße wenig voneinander unterscheiden.

Im Verlauf des Sedimentationsvorganges kommt es durch unterschiedliche Wanderung der einzelnen Gradienten zu einer scheinbaren Vereinheitlichung des Materials.

Eine derartige Anhäufung wird bei uneinheitlichen Präparaten von *Johnston* und *Ogston* (2) bereits beschrieben und als „pile up phenomenon“ bezeichnet. Dieser Effekt rührt von den Wechselbeziehungen zwischen den sedimentierenden Kolloidionen, den Gegenionen und den im Lösungsmittel vorhandenen Ionen her.

Diese Wechselbeziehungen haben einen Einfluß auf die Sedimentationsgeschwindigkeit der Kolloidionen. Es kann so bei Teilchen von ähnlicher Dichte und Ladungsaktivität zu einer Annäherung der Gradienten ohne Orientierung durch das Schwerfeld kommen. In gleicher Weise wie bei der Flotation ist eine Beeinträchtigung dieses Effektes durch eine Zugabe von Neutralsalzen möglich.

Dieser Befund weist abermals auf die Notwendigkeit einer Auftrennung uneinheitlicher Präparate vor Beginn eines Sedimentationsversuches.

Schließlich ist als mögliche Störung eines Sedimentationsvorganges noch der Einfluß eines stark ionisierten Lösungsmittels zu erwähnen. Allein durch seine Dissoziation kann infolge der Eigenladung der Huminsäuren beim Entstehen eines elektrischen Feldes ein Trenneffekt erzielt werden. Eine solche Möglichkeit beschreibt *Schjeide* (7). Seine Versuche ergeben eine Abhängigkeit der Anzahl der Gradienten von der Salzkonzentration des Lösungsmittels nicht aber von der Konzentration der hier verwandten Lipoproteide.

Ein derartiger Trenneffekt durch ein elektrisches Feld trat während der Sedimentation bei Huminsäuren nicht in Erscheinung. Die Zahl der auftretenden Gradienten war bei dem verwandten Lösungsmittel n/10 NaOH und Dioxan/Wasser (1:1) gleich.

Synthetische Huminsäuren aus Polyoxybenzolen sind in der Lage, über OH- bzw. NH- oder NH₂-Gruppen äußere Wasserstoffbrücken auszubilden. Dieser Effekt ist konzentrationsabhängig und konnte so auch erkannt werden. Die Fähigkeit der Wasserstoffbrückenbildung ist bei diesen Modellsubstanzen unterschiedlich ausgeprägt und vom Ausgangsmaterial, der Bildungsweise und

der Vorbehandlung abhängig. Da es aber beim Sedimentationsvorgang notwendig zu einer Konzentrationsänderung kommt, muß auch dieser Effekt berücksichtigt werden.

Eine aus Hydrochinon hergestellte Huminsäure wurde mit 2 n HCl gefällt und konnte erst nach längerer Zeit im Schwerfeld von 180 000 g sedimentiert werden. Die gleiche Huminsäure war dagegen aus ihrer Reaktionslösung (wäßrige Lösung, neutrale Reaktion, Anwesenheit von SiO₂) schon bei 10 000 UpM nach wenigen Minuten abgesetzt. Eine Adsorption von SiO₂ wurde nicht festgestellt, dafür bei sonst gleichen IR-Spektren eine stärkere Betätigung der Wasserstoffbrücken.

5. Diffusionsversuche

Verwertbare Diffusionsversuche sind nur mit einheitlichen Substanzen möglich. In anderen Fällen werden oft nur wenig charakteristische Durchschnittswerte ermittelt. Die Sedimentation als Bewegung mit einer Vorzugsrichtung ist hingegen entsprechend dem Auflösungsvermögen der Ultrazentrifuge noch möglich bei Fraktionen, die wenige Einzelkomponenten enthalten.

Die Ergebnisse der Sedimentation ergaben also, daß ein genauer Wert für *D* bei den Huminsäuren nicht zu ermitteln sein wird, so daß dieser zur Bestimmung des Teilchengewichtes in die *Svedberg*-Gleichung eingesetzt werden kann.

Es seien daher nur einige Durchschnittswerte mit rein orientierendem Charakter angefügt.

	<i>D</i>
Schwarzerde-Huminsäuren	
obere Fraktion	14,5 · 10 ⁻⁶ cm ² sec ⁻¹
untere Fraktion	8,6 · 10 ⁻⁶ cm ² sec ⁻¹
Hydrochinon-Huminsäuren	
obere Fraktion	16,3 · 10 ⁻⁶ cm ² sec ⁻¹
untere Fraktion	9,5 · 10 ⁻⁶ cm ² sec ⁻¹

Im Einklang mit den Sedimentationsversuchen ergibt sich für die obere, elektroaktivere Fraktion ein geringeres Teilchengewicht als für die untere.

Zusammenfassung

Das Versagen der üblichen Methoden zur Bestimmung von Teilchengewichten bei synthetischen und natürlichen Huminsäuren legt nahe, die Anwendbarkeit der Ultrazentrifuge für diese Stoffgruppe zu überprüfen.

Obleich das unübersehbare Ausgangsmaterial bei natürlichen Huminsäuren, ihre schlechte Löslichkeit und ihr sonstiges chemisches und physikalisches Verhalten keine günstigen Voraussetzungen für ihre Untersuchung schaffen, ist ihre Sedimentation im Schwere-

feld der Ultrazentrifuge durchführbar. Eine Verwertbarkeit dieses Effektes ist jedoch nur möglich, wenn

a) das Material vortrennt wurde und
b) wenn aus ihrem Bildungsweg bzw. gewissen Konstitutionsmerkmalen auf eventuelle eintretende Störungen geschlossen werden kann.

Sind diese Voraussetzungen gegeben, kann oft auch die Einheitlichkeit des Präparates im Schwerfeld kontrolliert werden. Es konnte oft beobachtet werden, daß die elektrophoretisch getrennten Fraktionen hier noch in Einzelkomponenten zerfielen.

Die Ermittlung der Sedimentationskonstanten macht dann keine Schwierigkeit. Sie erfolgt am leichtesten mit dem schlierenoptischen Verfahren von *Philpot-Svensson*. Dieses Verfahren hat den großen Vorteil der sofortigen Beobachtung des Sedimentationsvorganges, wodurch sofort eventuell eintretende Störeffekte erkannt werden können. Demgegenüber ist dies bei der Auswertung nach der *Lamm*schen Skalenmethode nicht möglich. Derartige Erscheinungen lassen sich erst bei der Auswertung der Aufnahmen eliminieren, was sich bei den Huminsäuren als nachteilig erwies.

Die Sedimentationskonstanten natürlicher und synthetischer Huminsäuren ergeben eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Im Vergleich mit anderen Stoffen erweisen sich die Huminsäuren durchaus als höher- bis hochmolekular. Die Verknüpfung der Sedimentationskonstanten mit dem Diffusionskoeffizienten durch die *Svedberg*-Gleichung ermöglicht nach erfolgter Normierung beider Größen die Errechnung des Teilchengewichtes.

Die Feststellung, daß es nur selten gelingt, monomolekulare Huminsäurefraktionen präparativ zu gewinnen, führte zu der Erkenntnis, daß eine exakte Ermittlung des Diffusionskoeffizienten nicht möglich ist. Das errechnete Teilchengewicht ist dann mit zu großen Fehlern behaftet, als daß ihm eine besondere Aussagekraft zukäme. Aus diesem Grunde halten wir es für angebracht, auf diese Teilchengewichtsbestimmung ganz zu verzichten und dafür die normierten Sedimentationskonstanten als relatives Maß für die

Teilchengröße zu verwenden. Da die Sedimentation eine Wägung darstellt, ist die zusätzliche Einführung des Teilchengewichtes nicht notwendig, infolge der fehlerhaften Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aber auch nicht wünschenswert.

Grundsätzlich sind die gleichen Vorbehalte gegenüber den früher häufig eingesetzten Diffusionsmethoden zur Teilchengrößenbestimmung an Huminsäuren anzumelden, da sie in der Regel am ungetrennten Material erfolgte.

Der Vorteil der Sedimentationskonstante liegt in der zusätzlichen Ausnutzung der Ultrazentrifuge, wodurch, wie dargestellt, auch bei notwendig unvollkommener Auftrennung häufig die Bestimmung an Einzelkomponenten möglich ist.

Diese Ergebnisse werden jedoch niemals für sich allein zu betrachten sein. Erst in Verbindung mit spektroskopischen und anderen Untersuchungen zur Erfassung von möglichen Störeffekten wird eine Verwertung der Sedimentationskonstanten möglich sein.

Schrifttum

- 1) *Gofman, J. W., F. T. Lindgren and H. Elliot*, J. Biol. Chem. **179**, 973 (1949).
- 2) *Johnston, J. P. and A. G. Ogston*, Trans. Faraday Soc. **42**, 789 (1946).
- 3) *Lewis, L. A., A. A. Green and I. H. Page*, Amer. J. Physiol. **171**, 391 (1952).
- 4) *Meyerhoff, G.*, Makromol. Chem. **15**, 68 (1955).
- 5) *Scheffer, F., W. Ziechmann, und H. Schlüter*, Z. Pflanzenernährg., Düng., Bodenkunde **70**, 260 (1955).
- 6) *Schlüter, H.*, Über Sedimentations- und Absorptionsmessungen an elektrophoretisch getrennten Huminsäuren-Fraktionen Diss. (Göttingen 1957).
- 7) *Schjeide, O. A. and L. Detusch*, J. Biol. Chem. **205**, 245 (1953).
- 8) *Svedberg, T. und K. O. Pederson*, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig).
- 9) *Svensson*, Kolloid-Z. **90**, 141 (1940).
- 10) *Wette, E.*, Z. Pflanzenernährg., Düng., Bodenkunde **101**, 105- (1952).

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. M.

Untersuchungen über die Adsorption wasserlöslicher organischer Verbindungen an Baumwolle

1. Mitteilung: Die Adsorption von amino- bzw. hydroxylsubstituierten aromatischen Verbindungen

Von D. Lamparsky und E. Rack

Mit 11 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 28. Juni 1958)

I. Problemstellung

In der Literatur sind zwar zahlreiche Arbeiten über die Aufnahme von Farbstoffen durch Cellulosefasern erschienen, jedoch beschäftigen sich nur wenige Autoren mit dem Verhalten von relativ einfach gebauten, in gewissem Umfang wasserlöslichen organischen Verbindungen bezüglich ihrer Adsorption an cellulosehaltigen Adsorbentien. Systematische Versuche in dieser Richtung sind im wesentlichen nur von *K. Brass* und

Mitarbeitern (1, 2, 3) durchgeführt worden, die in der Reihe aromatischer Verbindungen verschiedene Phenole und Monocarbonsäuren untersucht hatten.

Der erfolgreiche Einsatz der optischen Aufheller, der gezeigt hatte, daß die Sorption gewisser aromatischer Verbindungen von großem Interesse sein kann, ließ es wünschenswert erscheinen, auf allgemeiner Grundlage ein Studium der Einflüsse der Molekülstruktur auf die Sorption aromatischer Verbin-

dungen an Baumwolle zu beginnen. Im weiteren Verlauf der Arbeit sollten dann auch Veränderungen in der Aufnahme einiger ausgewählter Verbindungen durch Baumwolle studiert werden, die durch die verschiedenen Bestandteile der modernen Waschmittel hervorgerufen werden. Gerade über diese zuletzt genannten Einflüsse liegen nämlich unseres Wissens noch keine Veröffentlichungen vor. Das Beispiel der optischen Aufheller zeigte jedoch, daß besonders die Sorption in Gegenwart waschaktiver Substanzen das größte Interesse zu beanspruchen hat.

Entsprechend der Thematik können die Versuche im Rahmen unserer Untersuchung in zwei Gruppen unterteilt werden:

1. Versuche, die den Einfluß der Molekülstruktur auf die Sorption aromatischer Verbindungen an Baumwolle erfassen sollen.
2. Versuche, die den Einfluß waschemischer Versuchsbedingungen wiedergeben sollen.

In der vorliegenden Mitteilung beschränken wir uns auf die Diskussion der unter 1. genannten Versuche, während die Versuche unter 2. einer zweiten Mitteilung vorbehalten bleiben.

Neben einigen einkernigen aromatischen Verbindungen stellten die mehrere Phenylkerne enthaltenden Verbindungen den Hauptanteil des Untersuchungsmaterials. Dabei interessierten wir uns vor allem für die Unterschiede im Adsorptionsverhalten bei Substanzen, die an gleichen Substitutionsstellen einmal eine Hydroxyl-, ein andermal eine Aminogruppe tragen. Weiterhin sollte festgestellt werden, ob die verschiedenartige Verknüpfung zweier Phenylkerne zu Unterschieden in der Adsorption derartiger Verbindungen führt.

II. Versuchsmethodik

a) Adsorbens

Da Baumwolle auch heute noch der am meisten verwendete Textilrohstoff ist, wählten wir für unsere Meßreihen eine Rohbaumwolle ägyptischer Provenienz, die keinerlei Vorbehandlung aufwies.

Nach *Wo. Ostwald* (4) besitzt die Baumwolle als natürlich gewachsene Faser einen höheren und schärfer eingehaltenen Ordnungsgrad als alle Fasern auf der Basis regenerierter Cellulose. Die Baumwolle hat daher den Vorzug, bei Sorptionsmessungen im allgemeinen besser reproduzierbare Versuchsergebnisse zu liefern als z. B. Viskose.

Die Rohbaumwolle wurde vor dem Einsatz als Adsorbens auf folgendem Weg gereinigt:

Rohbaumwolle (Aschegehalt 1,64%) wurde zunächst von den gröberen Verunreinigungen (Samen-

kapseln usw.) mechanisch befreit und dann in 30°C warmem Wasser eingeweicht. Aufschwimmende Verunreinigungen wurden abgeschöpft. Anschließend wurde die Rohbaumwolle 2 h bei 70°C gründlich mit normaler Seife gewaschen, viermal mit destilliertem Wasser gespült und an der Luft getrocknet. Endfeuchtigkeit 4,8%, Aschegehalt (als Sulfat) 0,87%.

Die lufttrockene Rohbaumwolle wurde zur Erzielung einer größeren Benetzungsfläche von Hand oder maschinell gekrempelt.

Mit dieser schonenden Vorbehandlung glauben wir, keinen wesentlichen Eingriff in den Aufbau des Cellulosemoleküls vorgenommen zu haben. Damit können bei der Auswertung die Versuchsergebnisse auf die Cellobiose-Struktur des Adsorbens bezogen werden.

b) Adsorptive

In Tabelle 1 sind alle untersuchten Verbindungen mit ihren Strukturformeln wiedergegeben.

Die meisten Präparate waren Handelsprodukte, die vor ihrer Verwendung nochmals durch Umkristallisation gereinigt wurden; in vier Fällen wurden die Präparate selbst hergestellt.

c) Allgemeine Versuchsbeschreibung

Die der nachfolgenden Diskussion der Versuchsergebnisse zugrunde liegenden Meßreihen wurden wie folgt durchgeführt:

Fünf Gramm gewaschene Rohbaumwolle wurden in 250 ml-Stöpselflaschen 16 h mit 25 ml destilliertem Wasser benetzt. Dann wurden jeweils 25 ml der verschieden konzentrierten Untersuchungslösungen zugegeben, so daß während der Versuchsdauer ein Flottenverhältnis 1:10 hergestellt war. Bei den Versuchen mit Zusatz von Natriumsulfat entsprach die Endkonzentration dieser Substanz in der Lösung zu Beginn des Versuches 0,075%.

Nach 24 h Einwirkzeit, während der die Flaschen in einem Thermostaten bei $55^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ geschüttelt wurden, wurde die Lösung vom Adsorbens dekantiert und zur Entfernung geringer faseriger Verunreinigungen durch eine Glasfritte G 4 filtriert.

Die Konzentrationsbestimmungen in der Lösung erfolgten in allen Fällen UV-spektrophotometrisch.

Alle Meßreihen wurden wenigstens dreimal wiederholt.

Zur Kontrolle der Veränderlichkeit der Substanzen unter den Versuchsbedingungen lief außerdem jeweils ein Blindversuch mit, der zugleich zur Korrektur der Gehaltsbestimmung in der Ausgangslösung diente.

Aus dem durch die Streuung der Meßwerte erhaltenen „Funktionsband“ ermittelten wir graphisch den mittleren Verlauf der Kurve. Zur Kontrolle wurden außerdem die bei annähernd gleichen Gleichgewichtskonzentrationen bestimmten Werte für die adsorbierte Menge Substanz pro Gramm Faser ermittelt. Beide Verfahren ergaben im Rahmen der Versuchsgenauigkeit befriedigend übereinstimmende Werte für den Kurvenverlauf.

III. Diskussion

Wenn die Aufnahme eines gelösten Stoffes durch ein Substrat (Sorbens) in Abhängigkeit von der Konzentration des gelösten Stoffes studiert wird, so können verschiedene Vorgänge beobachtet werden. In der folgenden Diskussion werden wir entsprechend den

Tabelle 1
Übersicht über die untersuchten Präparate

Name	Formel	Name	Formel
<i>m</i> -Phenylendiamin		4,4'-Dioxydi-phenylsulfon ..	
<i>m</i> -Aminophenol ..		4,4'-Diaminodi-phenylsulfon ..	
3-Oxyphenyl-harnstoff		$\beta\beta$ -Bis-(4-oxyphenyl)-propan	
3-Oxydiphenyl-amin		Benzidin	
2-Oxydiphenyl ..		4,4'-Diamino-sym.-diphenyl-äthan	
2-Aminodiphenyl ..		2,2'-Dioxydi-phenyl	
4,4'-Dioxydi-phenylmethan. HO-		3,3'-Dioxydi-phenyl	
4,4'-Diaminodi-phenylmethan. H2N-		Diphensäure ..	

in der Literatur anzutreffenden Gepflogenheiten von einem „Lösungsvorgang“ der untersuchten Verbindung in Baumwolle sprechen, wenn der Teilungskoeffizient Q annähernd konstant bleibt, und von einem „Adsorptionsvorgang“, wenn Q sich stetig ändert und die Meßpunkte im logarithmischen Koordinatensystem entsprechend der Gleichung von Freundlich:

$$a = \text{const.} \cdot c_{\text{gl}}^{1/n}$$

eine Gerade ergeben.

Da die Adsorbierbarkeit eines gelösten Stoffes von der Natur sowohl des Lösungsmittels als auch des Substrates abhängt, ließ die Wahl des Lösungsmittels Wasser und des auf Grund seiner Hydroxylgruppen als hydrophil anzusprechenden Sorbens Baumwolle erwarten, daß die in geringer Konzentration in Wasser gelösten Stoffe teilweise nur sehr schwach oder gar nicht von der Baumwolle aufgenommen werden.

Es überraschte daher nicht, daß weder *m*-Phenylendiamin noch *m*-Aminophenol an Baumwolle unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen adsorbiert wurden. Wir fanden in beiden Fällen eine „negative Adsorption“, d. h. eine Anreicherung der gelösten Substanz in der wäßrigen Phase. Ähnliche Vorgänge wurden auch schon bei anderen Adsorptiven beobachtet. So berichtete z. B. J. Schurz (5) über ein gleiches Verhalten von Hemicellulose in alkalischer Lösung. Während diese Substanz und auch Glukose an Aktivkohle eindeutig positiv adsorbiert wurden, trat bei Baumwoll-Linters als Adsorbens gerade der umgekehrte Fall ein. Dies beruht darauf, daß der Tauchlauge durch ein dialysierendes Eindringen der NaOH- und Wassermoleküle in die dabei quellende Cellulosefaser laufend das Lösungsmittel entzogen wird, wodurch es zu einer Konzentrationserhöhung des gelösten Stoffes in der Tauchlauge kommt.

Für unsere Versuche hatten wir eine 0,5-%ige *m*-Phenylendiaminlösung bzw. eine bis zu 0,1% *m*-Aminophenol enthaltende Lösung eingesetzt. Geprüft wurde das Verhalten der Verbindungen im neutralen und schwach alkalischen p_H -Bereich. Bei zeitlicher Abstufung der Einwirkung von 30 min bis zu 24 h beobachteten wir für beide Substanzen keine Adsorption.

In diesem Zusammenhang ist die schon länger bekannte Tatsache interessant, daß auch Azofarbstoffe auf der Basis von *m*-Phenylendiamin keine substantiven Baumwollfarbstoffe sind.

Erst wenn eine Substitution in der NH_2 -Gruppe stattfand, konnte eine Aufnahme derartiger Verbindungen durch Baumwolle von uns beobachtet werden. Der 3-Oxyphenylharnstoff lieferte bei den Messungen einigermaßen befriedigende und auch reproduzierbare Ergebnisse. Bei sehr kleinen Gleichgewichtskonzentrationen trat zwar verschiedentlich noch eine negative Adsorption auf, bei steigenden Gleichgewichtskonzentrationen überwog dagegen die positive Sorption. Die Aufnahme der Substanz durch Baumwolle war unabhängig vom p_H -Wert und einem Zusatz von Natriumsulfat. Sie entspricht wahrscheinlich einer Verteilung des 3-Oxyphenylharnstoffes zwischen Wasser und Baumwolle, da der Teilungskoeffizient Q um einen Mittelwert schwankt.

Wurde in die Aminogruppe des *m*-Aminophenols statt der $-CONH_2$ -Gruppierung ein Phenylrest als Substituent eingeführt, so wurde eine verstärkte Aufnahme der Verbindung (3-Oxydiphenylamin) durch Baumwolle beobachtet. Die Reihenversuche hatten dabei ergeben, daß die Aufnahme unabhängig vom p_H -Wert, dagegen in geringem Umfang abhängig vom Natriumsulfatzusatz ist.

Ein Vergleich zwischen 3-Oxyphenylharnstoff und 3-Oxydiphenylamin unter gleichen Versuchsbedingungen (Flotte 1:10, $p_H = 5,5$, ohne Zusatz von Na_2SO_4) führte zu folgenden Erkenntnissen:

Der 3-Oxyphenylharnstoff wird als ein-kernige Verbindung von Baumwolle wesentlich schlechter aufgenommen als das 3-Oxydiphenylamin. Der Teilungskoeffizient Q schwankt bei der erstgenannten Verbindung beträchtlich, während er sich beim 3-Oxydiphenylamin stetig ändert. Soweit sich schon aus dieser Tatsache ablesen läßt, handelt es sich im Falle des Harnstoffderivates sehr wahrscheinlich um einen Lösungsvorgang. 3-Oxydiphenylamin wird dagegen an Baumwolle adsorbiert.

In Abb. 1 sind die Adsorptionsisothermen beider Substanzen graphisch wiedergegeben. Der 3-Oxyphenylharnstoff ist dabei nur mit zwei Mittelwerten vertreten, da die Meßgenauigkeit bei kleineren Gleichgewichtskonzentrationen nachließ. Auf der anderen Seite verfolgten wir aber die Aufnahme des 3-Oxyphenylharnstoffes auch bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen, da die Verbindung in Wasser besser löslich ist. Die Gerade in Abb. 1 ist in Richtung auf die weiteren Meßpunkte bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen eingezeichnet worden.

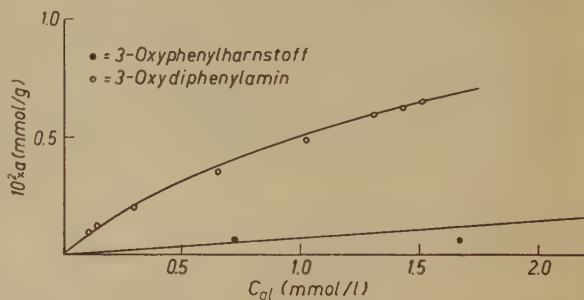


Abb. 1. Vergleich der Adsorption von 3-Oxyphenylharnstoff und 3-Oxydiphenylamin an Baumwolle

Aus dem Verhalten der Substanzen kann man zwei Schlüsse ziehen:

1. Die beiden Substanzen bestätigen die Regel, daß die im gewählten Lösungsmittel leichter lösliche Verbindung vom Sorbens schlechter aufgenommen wird als die weniger lösliche.

2. Vom Standpunkt der Bindungskräfte aus hängt die Sorption weniger von den hydrophilen funktionellen Gruppen einer Substanz als vielmehr von der Verstärkung der Nebenvalenzkräfte (Phenylsubstituent in der Aminogruppe) ab.

A. N. Derbyshire und R. H. Peters (6) diskutierten z. B. die Natur der Bindungskräfte beim Färbemechanismus ausführlich und kamen auf Grund energetischer Überlegungen zu dem Schluß, daß die unpolaren Nebenvalenzkräfte den Hauptanteil der Bindungsenergie bei einer Adsorption liefern. Nach den genannten Autoren ist die Anwesenheit polarer Gruppen in einem Adsorptiv nur insoweit wesentlich, als sie das Adsorbens und das Adsorptiv durch Eingehen erster polarer Bindungen einander so nahe bringen, daß die nur auf sehr kurze Entfernungen wirkenden unpolaren Nebenvalenzkräfte wirksam werden können. Eine Wasserstoffbrückenbindung vermag dagegen niemals den Haupt-

anteil der Bindungsenergie zu liefern, da beim Arbeiten in wäßriger Phase die polaren Gruppen sowohl des Adsorbens als auch des Adsorptivs primär stark von Wassermolekülen umgeben sind und somit bei dieser Bindungsart den Bruch einer Faser-H₂O-Bindung und einer Adsorptiv-H₂O-Bindung voraussetzen.

Die für 3-Oxydiphenylamin bestimmte Adsorptionsisotherme gehorcht der Gleichung von *Freundlich* (Abb. 2), wobei auf graphischem Weg für n der Wert 1,51 ermittelt wurde.

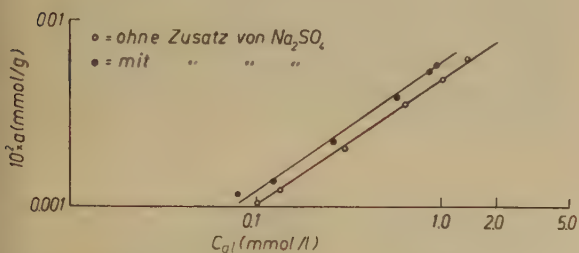


Abb. 2. Adsorptionsisotherme von 3-Oxydiphenylamin

Abb. 2 ist weiter zu entnehmen, daß der Zusatz von Natriumsulfat adsorptionsverstärkend wirkt. Alle Mittelwerte der Versuchsreihen unter Zusatz von Natriumsulfat liegen über denjenigen ohne Zusatz des Salzes.

Einfluß von Amino- oder Oxygruppen auf die Sorption aromatischer Verbindungen

Der Vergleich der verschiedenartig substituierten Aminogruppe im *m*-Aminophenol hatte gezeigt, daß die Einführung eines zweiten aromatischen Ringes die Aufnahme der Substanz durch Baumwolle bei Anwendung gleicher Molkonzentration steigert. Im weiteren Verlauf der Arbeit wandten wir uns nun verschiedenen mehrkernigen aromatischen Verbindungen zu. Wir wählten dazu Verbindungen, die jeweils an der gleichen Substitutionsstelle im Molekül entweder eine Amino- oder eine Hydroxylgruppe tragen.

Für den Vergleich dieser Substanzen untereinander diente jeweils die Versuchsreihe ohne Zusatz von Natriumsulfat bei dem p_H -Eigenwert der Lösung, der zwischen 4,8 und 5,5 lag. Die graphischen Darstellungen in Abb. 3 bis 5 lassen ebenso wie die errechneten Q -Werte klar erkennen, daß mit Ausnahme des 4,4'-Diaminodiphenylmethans alle Substanzen einem Lösungsgleichgewicht zwischen Wasser und Baumwolle unterliegen.

Da diese Vergleichsserie nur für die Sorption der Verbindungen im Bereich des p_H -Eigenwertes der wäßrigen Lösung ohne Zusatz von anorganischen Salzen galt, müssen noch einige Bemerkungen über das Verhalten der Verbindungen auch unter anderen Bedingungen gemacht werden.

2-Aminodiphenyl konnte z. B. aus Gründen der Löslichkeit nur in Form des Hydrochlorids gemessen werden. Der Zusatz von Natriumsulfat änderte die Meßwerte der Adsorptionsisotherme nicht wesentlich gegenüber den Werten „ohne Zusatz“.

2-Oxydiphenyl wurde nicht nur im Bereich des p_H -Eigenwertes der Lösung, sondern auch unter zahlreichen anderen Versuchsbedingungen untersucht. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die 2. Mitteilung (7).

4,4'-Diaminodiphenylmethan wurde bezüglich seiner Aufnahme durch Baumwolle in Abhängigkeit von mehreren Faktoren untersucht. Die Substanz wurde jedoch in den Versuchsreihen „ohne Salzzusatz“ nur im Bereich des p_H -Eigenwertes der wäßrigen Lösung ($p_H = 5,5$) adsorbiert; im alkalischen Milieu wurde praktisch keine Adsorption beobachtet. Der Zusatz von Natriumsulfat änderte bei $p_H = 5,5$ die Adsorptionsisotherme kaum, dagegen wurde die Adsorption im alkalischen Bereich ($p_H = 9,5$) verstärkt. In diesem Fall lagen jedoch alle Meßpunkte unterhalb derjenigen bei $p_H = 5,5$, so daß auch bei Salzzusatz die Adsorption im alkalischen Bereich geringer ist als im Bereich des p_H -Eigenwertes der wäßrigen Lösung.

4,4'-Dioxydiphenylmethan wurde von Baumwolle aus wäßrigen Lösungen unabhängig vom p_H -Wert und der Einwirkzeit aufgenommen. Auch der Zusatz von Natriumsulfat änderte die Sorption nur unbedeutend.

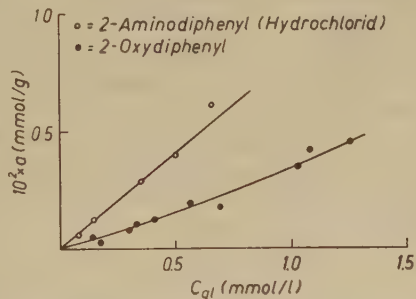


Abb. 3. Adsorptionsisothermen für 2-Aminodiphenyl und 2-Oxydiphenyl

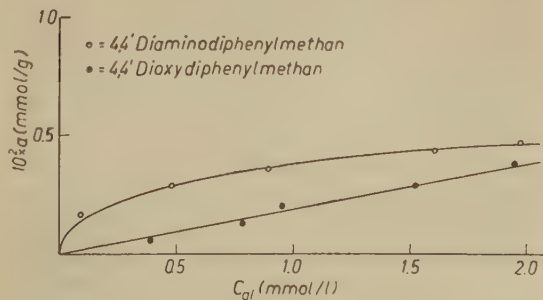


Abb. 4. Adsorptionsisothermen für 4,4'-Diaminodiphenylmethan und 4,4'-Dioxydiphenylmethan

4,4'-Diaminodiphenylsulfon konnte wiederum nur als Hydrochlorid in Lösung gebracht werden. Bei dem pH -Eigenwert der wäßrigen Lösung ($pH = 5,0$ bis $6,0$) wurde die Substanz unabhängig vom Na_2SO_4 -Zusatz von Baumwolle aufgenommen.

4,4'-Dioxydiphenylsulfon zeigte ebenfalls nach Zusatz von Natriumsulfat keine verstärkte Sorption. Im alkalischen Milieu konnten bei dieser Verbindung weder ohne noch mit Na_2SO_4 -Zusatz eindeutige Aussagen über die Sorption gewonnen werden.

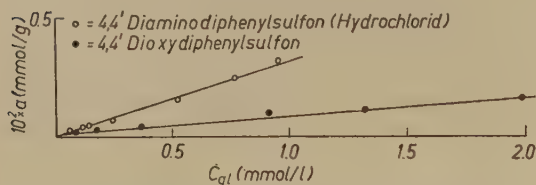


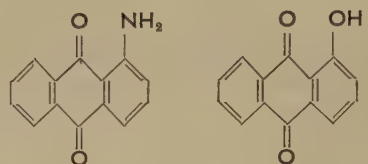
Abb. 5. Adsorptionsisothermen für 4,4'-Diaminodiphenylsulfon und 4,4'-Dioxydiphenylsulfon

Für die Auswertung der Versuchsergebnisse ist interessant, daß in jedem Fall die Aminoverbindung stärker von Baumwolle aufgenommen wird als die an gleicher Stelle im Molekül hydroxylsubstituierte Verbindung. Überraschenderweise ist dieser Effekt aber unabhängig davon, ob die Aminoverbindung in ihrer freien basischen Form oder in Form ihres Hydrochlorids vorliegt. Hier liegt also einwandfrei ein Einfluß der funktionellen Gruppe im Molekül auf die Sorption vor.

Die Erklärung für das Phänomen, daß Aminoverbindungen von Baumwolle stärker aufgenommen werden als entsprechend substituierte Oxyverbindungen, kann eventuell in elektrostatischen Kräften bzw. der Stabilität von sich ausbildenden Zwischenprodukten gesucht werden.

Eine andere Erklärung kann auf Grund von Beobachtungen von *E. Schmidt* (8) auch darin bestehen, daß jede Cellulose schwach saure Natur besitzt, die von einer bestimmten Menge an Carboxylgruppen herrührt. Wenn diese auch in der gewachsenen Cellulose (Baumwolle) zumindest teilweise verestert sein dürften, so kann doch schon ein geringer $COOH$ -Gehalt für die verstärkte Sorption der basischen Aminogruppe verantwortlich sein.

Vielleicht lassen sich in ähnlicher Weise die Ergebnisse von *K. Brass* und *K. Lauer* (9) interpretieren. Die Autoren erhielten bei der Untersuchung von α -Aminoanthrachinon und α -Oxyanthrachinon bezüglich ihrer Sorption aus alkoholischer Lösung an Baumwolle Teilungskoeffizienten von 72,7 bzw. 1,88.



Einfluß von Brückenatomen zwischen zwei Benzolringen auf die Sorption von Amino- und Oxyverbindungen

Die graphischen Darstellungen (Abb. 3–5) ermöglichen einen Einblick in die Sorptionsverhältnisse in Abhängigkeit von eingeschobenen Brückengliedern zwischen zwei Benzolringen. Der Vergleich einer Methylen- mit einer Sulfogruppe gestattet folgende Aussagen, die anhand von Abb. 6 und 7 erläutert werden sollen:

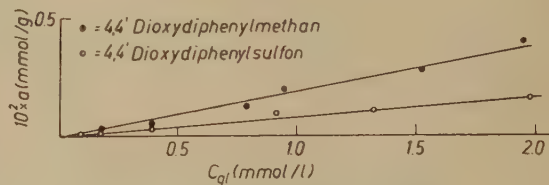


Abb. 6. Vergleich des Einflusses von Methylen- und Sulfogruppe auf die Sorption von Dioxyderivaten mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe

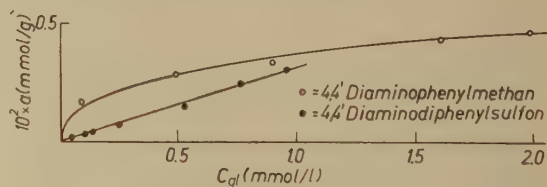


Abb. 7. Vergleich des Einflusses von Methylen- und Sulfogruppe auf die Sorption von Diaminoderivaten mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe

In beiden Fällen sieht man, daß die Sorption der Diphenylmethanderivate über der der Diphenylsulfonderivate liegt. Unabhängig von der Oxy- oder Aminosubstitution macht sich hier also ein Einfluß der Brückenatome zwischen zwei Benzolringen bemerkbar. Die Trennung der aromatischen Kerne durch Heteroatome bzw. Heteroatomgruppen scheint demnach einen ungünstigeren Einfluß auf die Sorption auszuüben, als wenn die Brücke durch Kohlenstoffatome gebildet wäre. Die Erwartung, daß Sulfogruppen auf Grund ihres teilweisen Ionenbindungscharakters die Sorption entsprechender Verbindungen an Baumwolle begünstigen, be-

stätigte sich nicht. Eventuell hängt dies mit der Raumbeanspruchung der Moleküle zusammen, da am Modell gezeigt werden kann, daß der Valenzwinkel zwischen den Brückenatomen in beiden Fällen annähernd gleich und der Bau des Moleküls nicht mehr eben ist, die Sulfongruppe jedoch mehr Platz als die Methylengruppe beansprucht.

In Erweiterung der Untersuchung eingeschobener Brückenglieder bezüglich ihres Einflusses auf die Sorption aromatischer Verbindungen mit zwei Phenylkernen zogen wir auch das 4,4'-Dioxydiphenyl-dimethylmethan (β,β -Bis-(4-oxyphenyl)-propan) zur vergleichenden Auswertung heran. In Analogie zu allen bisherigen Vergleichen werden an dieser Stelle nur die Messungen bei $p_H = 5,5$ ohne Natriumsulfatzusatz besprochen (Abb. 8).

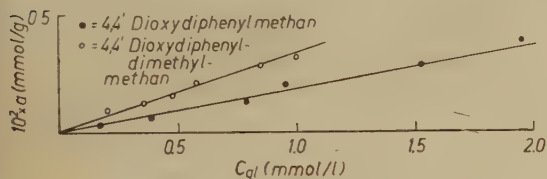


Abb. 8. Adsorptionsisothermen für 4,4'-Dioxydiphenylmethan und 4,4'-Dioxydiphenyldimethylmethan

In beiden Fällen haben wir es offensichtlich mit einer Verteilung der Substanzen zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln zu tun.

Das Diphenylolpropan wird dabei von Baumwolle stärker aufgenommen als das Diphenylolmethan. Die Betrachtung der beiden Molekülmodelle zeigt, daß abstandsmäßig kein wesentlicher Unterschied zwischen den funktionellen Gruppen der beiden Verbindungen besteht, wenn man die Schwerpunktabstände der beiden Hydroxylgruppen an den Enden der Moleküle miteinander vergleicht. Eine sterische Hinderung auf Grund des Ersatzes der Methylenwasserstoffatome durch zwei Methylgruppen tritt nicht auf, die freie Drehbarkeit des Moleküls ist in beiden Fällen gewährleistet. Beide Moleküle sind nicht planar. Die verstärkte Sorption des Propanderivates kann eventuell auf das höhere Molekulargewicht der Verbindung zurückgeführt werden, da nach allgemeiner Vorstellung vom Wesen der Sorption diese mit zunehmendem Molekulargewicht in homologen Reihen ansteigt (Regel von Traube). Auch die gegenüber dem Dioxydiphenylmethan etwas geringere Wasserlöslichkeit

des Dioxydiphenyldimethylmethans kann zu der verstärkten Sorption der letztgenannten Verbindung beitragen.

Während bei der bisherigen Betrachtung die para-Stellungen der Moleküle entweder mit Oxy- oder Aminogruppen substituiert waren, kann die nächste vergleichende Betrachtung nur an aminosubstituierten Aromaten vorgenommen werden. In der Reihe

4,4'-Diaminodiphenyl (Benzidin)

4,4'-Diaminodiphenylmethan

4,4'-Diamino-sym.-diphenyläthan

4,4'-Diaminostilben (als 2,2'-Disulfonsäure)

zeigte sich deutlich, daß auch die nur aus Kohlenstoffatomen bestehenden Brückenglieder bei gleichbleibender Substitution der para-Stellungen einen starken Einfluß auf das Sorptionsverhalten der Substanzen an Baumwolle ausüben. Nur die beiden erstgenannten Verbindungen werden aufgenommen, während die Einschlebung von zwei Methylengruppen oder die Einführung einer ungesättigten C_2 -Brücke, die gleichzeitig die freie Drehbarkeit des Stilbenderivates aufhebt und somit bestimmte räumliche Verhältnisse schafft, dazu führt, daß derartige Substanzen unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen von Baumwolle nicht aufgenommen werden.

Abb. 9 gibt die Adsorptionsisothermen von Benzidin (als Hydrochlorid) und 4,4'-Diaminodiphenylmethan unter gleichen Versuchsbedingungen (p_H -Wert der Lösungen, ohne Zusatz von Na_2SO_4) wieder.

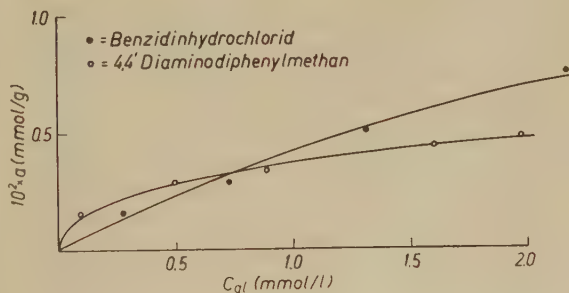


Abb. 9. Adsorptionsisothermen für Benzidin (Hydrochlorid) und 4,4'-Diaminodiphenylmethan

Abb. 9 zeigt, daß offensichtlich in beiden Fällen ein echter Adsorptionsmechanismus vorliegt. Der errechnete Teilungskoeffizient Q , der sich stetig ändert, bestätigt die echte Adsorption.

Größere Unterschiede zwischen Benzidin, das völlig eben gebaut ist, und dem 4,4'-Di-

aminodiphenylmethan, dessen beide Benzolringe auf Grund des Valenzwinkels am eingeschobenen Kohlenstoffatom der Methylen-Gruppe nicht mehr in einer Ebene liegen, sind hinsichtlich der Adsorption der beiden Verbindungen an Baumwolle nicht zu beobachten. Dieses Ergebnis ist auf der einen Seite überraschend, wenn man die These vertritt, daß der ebene Bau des Moleküls eine der Voraussetzungen für die Adsorption ist. Auf der anderen Seite ist aber der Schwerpunkt-Abstand der beiden 4,4'-ständigen N-Atome der beiden Verbindungen fast gleich. Dieser Abstand entspricht außerdem dem der alternierenden primären Hydroxylgruppen in einer Cellulosehauptvalenzkette, der 10,3 Å beträgt.

Damit könnte die Gleichmäßigkeit der Aufnahme beider Verbindungen so gedeutet werden, daß die auf größere Entfernung wirkenden polaren Kräfte einer Ionenbeziehung zwischen den Aminogruppen des Sorptivs und den primären Hydroxylgruppen im Sorbens eine so weitgehende Annäherung der beiden Partner auch im Fall des 4,4'-Diaminodiphenylmethans ermöglichen, daß die Sorption eintritt.

Im Einklang mit dieser Annahme steht auch der andere Befund, daß weder das 4,4'-Diamino-sym.-diphenylaethan noch das 4,4'-Diaminostilben (in Form seiner 2,2'-Disulfonsäure) unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen von Baumwolle aufgenommen werden. Das Dibenzylderivat läßt sich dabei im Modell spannungsfrei so aufbauen, daß die beiden Benzolringe in einer Ebene liegen. Auch das Stilbenderivat weist in seiner trans-Form einen bezüglich der beiden Benzolringe ebenen Bau auf. Der Schwerpunkt-Abstand der beiden 4,4'-ständigen N-Atome liegt jedoch bei etwa 13 Å gegenüber einem Abstand von nur 10,3 Å für die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Periode in einer Cellulosehauptvalenzkette. Somit kann man annehmen, daß für das Sorptiv keine Möglichkeit gegeben ist, mittels der von seinen beiden endständigen funktionellen Gruppen ausgehenden Hauptvalenzkräfte mit entsprechend größerer Reichweite eine erste Bindung mit den primären Hydroxylgruppen der Baumwolle in Richtung einer Hauptvalenzkette einzugehen. Fehlt jedoch diese Annäherungsmöglichkeit, so reichen die von den beiden isolierten, räumlich jedoch in einer Ebene liegenden Benzolringen ausgehenden Nebervalenzkräfte nicht mehr aus, eine Bindung zwischen Sorptiv und Sorbens herzustellen.

Einfluß der Struktur auf die Sorption einiger hydroxyl- bzw. carboxylsubstituierter Diphenyl-derivate

Im Rahmen unserer Arbeit erwarteten wir aus der abschließend zu beschreibenden Versuchsrichtung weitere Aufschlüsse über den Einfluß des Molekülbaus auf die Sorption aromatischer Verbindungen, da bei den Diphenylderivaten vor allem bei einer ortho, ortho'-Substitution eine sterische Hinderung vorauszusehen war. Großräumige Substituenten bewirken bekanntlich in dieser Stellung bei Diphenylderivaten ein Herausdrehen eines Benzolringes aus der gemeinsamen Ebene des Moleküls, so daß sich die Nebervalenzkräfte, die zumindest einen großen Teil der Bindungsenergie für Adsorbate zu liefern scheinen, in diesen Fällen nicht mehr voll auswirken sollten und eine Abnahme der Adsorbierbarkeit derartiger Verbindungen die unmittelbare Folge wäre.

Ausgehend von dem 2-Oxydiphenyl interessierten wir uns zunächst für die Unterschiede im Sorptionsverhalten der Verbindungen bei Wiederholung der Substitution im zweiten Benzolkern, d. h. wir verglichen das 2-Oxydiphenyl mit dem 2,2'-Dioxydiphenyl (o,o'-Diphenyl). Dabei sollen die Versuchsergebnisse wiederum nur unter den schon weiter oben genannten Versuchsbedingungen diskutiert werden.

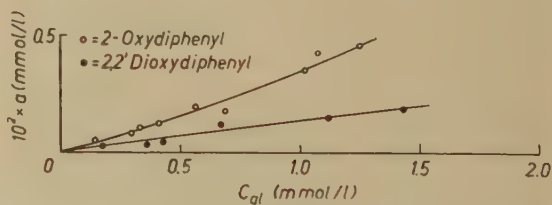


Abb. 10. Adsorptionsisothermen für 2-Oxydiphenyl und 2,2'-Dioxydiphenyl

Auch der Teilungskoeffizient Q bestätigt, daß der Vorgang wohl in beiden Fällen einer Verteilung der Substanzen zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln nahekammt, und daß 2-Oxydiphenyl stärker von Baumwolle aufgenommen wird als das o,o'-substituierte Diphenylderivat.

Diese verringerte Sorption des disubstituierten Diphenyls läßt sich eventuell schon aus dem Bau des Moleküls verstehen. Am Kalottenmodell kann gezeigt werden, daß bei Einführung zweier zur Kondensationsstelle ortho-ständiger Hydroxylgruppen die beiden Benzolringe sich nicht mehr in einer Ebene befinden, sondern auf Grund einer

schwachen sterischen Hinderung der freien Drehbarkeit der die beiden Benzolringe verknüpfenden C—C-Bindung durch die beiden ortho-Substituenten leicht aus der gemeinsamen Ebene herausgedreht sind. Das dadurch in seiner Raumbeanspruchung größer gewordene Molekül kann sich nicht mehr so leicht an die Cellulosehauptvalenzketten anlagern. Außerdem können die unpolaren Nebenvalenzkräfte, die nur auf geringe Entfernungen wirksam sind, nicht mehr voll betätigt werden, so daß die verringerte Aufnahme des 2,2'-Dioxydiphenyls auch darauf zurückgeführt werden kann.

Noch ausgeprägter war dieser Befund, wenn wir statt Hydroxylgruppen Carboxylgruppen in die ortho-Stellungen der beiden Phenylkerne einführten. Die Diphensäure wurde unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen von Baumwolle überhaupt nicht mehr aufgenommen. Die großvolumigen Substituenten zwingen hier den zweiten Benzolring in eine senkrecht zur Ebene des ersten Benzolrings stehende Ebene. Dadurch ist die freie Drehbarkeit der C—C-Bindung blockiert.

Man erkennt aus diesem Verhalten, daß die coplanare Einstellung der beiden aromatischen Kerne einen größeren Einfluß auf die Adsorbierbarkeit von Diphenylderivaten ausübt als eine Nachbarstellung hydrophiler funktioneller Gruppen.

In Fortsetzung der Versuche mit Oxyderivaten des Diphenyls untersuchten wir schließlich noch das 3,3'-Dioxydiphenyl. Das 4,4'-Dioxydiphenyl konnte auf Grund seiner nicht ausreichenden Wasserlöslichkeit nicht mit in die Versuche einbezogen werden.

Das 3,3'-Dioxydiphenyl wurde unter Anwendung eines Flottenverhältnisses 1:10 mit und ohne Zusatz von Natriumsulfat bei $p_H = 5,5$ und $9,5$ untersucht. Die Substanz zeigte eine weitgehende Unabhängigkeit der Sorption von diesen Faktoren. Im üblichen Rahmen genügte daher ein Vergleich des 3,3'-Dioxydiphenyls mit seinem 2,2'-Isomeren bei $p_H = 5,5$ ohne Salzzusatz.

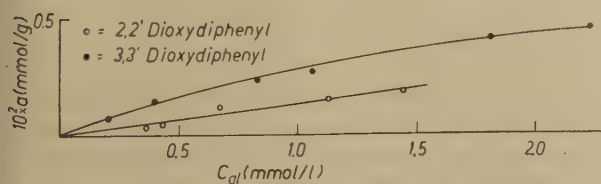


Abb. 11. Adsorptionsisothermen für 2,2'-Dioxydiphenyl und 3,3'-Dioxydiphenyl

Im Gegensatz zu der im 2,2'-Dioxydiphenyl nicht mehr völlig frei drehbaren C—C-Bindung der beiden Benzolringe ist diese Bindung bei dem 3,3'-Dioxydiphenyl wieder frei drehbar und gestattet daher den völlig ebenen Aufbau des Moleküls. Der Abstand der beiden Hydroxylgruppen beträgt etwa $7,4 \text{ \AA}$, und man kann am Modell zeigen, daß eine Wechselwirkung zwischen Cellulose-Hydroxylgruppen und den beiden Hydroxylgruppen des Adsorptivs möglich ist. Diese Wechselwirkung kann allerdings nicht zwischen gleichartigen Hydroxylgruppen einer Hauptvalenzkette und dem Adsorptiv erfolgen, sondern kann nur primäre und sekundäre Hydroxylgruppen des Adsorbens in Richtung der Hauptvalenzketten erfassen.

Wichtiger als die polaren Bindungskräfte in Gestalt von Wasserstoffbrückenbindungen erscheinen uns aber auch hier die unpolaren Nebenvalenzkräfte, die auf Grund der coplanaren Einstellung der beiden aromatischen Kerne wieder voll wirksam sein können.

Hier wie auch in allen vorhergehenden Diskussionen ist es aber schwer, die komplexe Natur eines Cellulosemakromoleküls modellmäßig in so vereinfachter Form auf die Abstandsverhältnisse eines Cellobiose-moleküls zu beziehen. Die Baumwolle als natürlich gewachsene Faser mit ihrem hohen Ordnungsgrad erleichtert zwar diese Relation in gewissem Umfang, da wir annehmen dürfen, daß die Makromoleküle zum großen Teil parallel unter Bildung von Kristalliten angeordnet sind. Nach verschiedenen Anschauungen ist der Aufbau der Kristallite aber nicht regelmäßig, sondern es wechseln geordnete (kristalline) und ungeordnete (amorphe) Bezirke. Diese Anschauungen führten zu dem Begriff der „Fransen-Micelle“.

Selbst bei gewachsener Cellulose kann also nicht mit einer völlig gleichmäßigen Beschaffenheit der micellaren Oberfläche – nur diese interessiert bei den hier behandelten Grenzflächenfragen – gerechnet werden. Der Reaktionspartner – in unserem Falle das Sorptiv – findet kristalline und amorphe Bezirke an der Micelloberfläche vor und kann von den „ausgefranst“ Bezirken aus auch in das Innere von Micellen eindringen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die kristallinen Bezirke eher hydrophob als hydrophil sind. Dadurch werden die Verhältnisse bei der Sorption noch verwickelter; jedoch könnte man hier den Schlüssel zu dem größeren Anteil der unpolaren Bindungskräfte an der Bindung zwischen Faser und Sorptiv finden. Die funktionellen Gruppen

in einem Sorptiv sind unter dieser Voraussetzung von sekundärer Bedeutung, zumal sie nicht nur in Wechselwirkung mit Cellulosehydroxylen in Richtung einer Hauptvalenzkette zu treten brauchen, sondern in den amorphen Bezirken ganz andere Abstandsverhältnisse der fraglichen Sauerstoffatome im Sorbens vorfinden können. Eine eindeutige Beziehung zwischen Abstandsverhältnissen funktioneller Gruppen in einem Sorptiv und der Sorption an Baumwolle ist unter diesen Umständen nicht mehr möglich.

Zusammenfassung

1. Es wurde über die Aufnahme verschiedener wasserlöslicher aromatischer Verbindungen, die Amino- oder Hydroxylgruppen als Substituenten tragen, durch Baumwolle berichtet. Als Sorbens diente eine gereinigte Rohbaumwolle ägyptischer Provenienz.

2. In der Reihe meta-substituierter Aromaten wurden *m*-Phenylendiamin und *m*-Aminophenol von Baumwolle nicht aufgenommen. Dagegen wurde 3-Oxyphenylharnstoff in geringem Umfange entsprechend dem Henryschen Gesetz von Baumwolle „gelöst“, während 3-Oxydiphenylamin absorbiert wurde. Aus diesem Verhalten wurde geschlossen, daß die Verstärkung der Nebenvalenzkräfte durch Einführung eines Phenylrestes in die Aminogruppe des *m*-Aminophenols für die stärkere Aufnahme des 3-Oxydiphenylamins verantwortlich ist.

3. In der Reihe der para-ständig substituierten mehrkernigen Aromaten zeigte sich, daß die Aminogruppe durchweg eine stärkere Sorption veranlaßt als die Oxygruppe in analoger Substitutionsstellung. Die beobachtete unterschiedliche Sorption wird diskutiert.

4. Anhand der gegebenen Vergleichsmöglichkeiten wurde ferner festgestellt, daß eine zwischen zwei Benzolringe eingeschobene Sulfongruppe im Vergleich mit einer analog eingeschobenen Methylengruppe die Sorption erniedrigt. Diese Erniedrigung ist unabhängig von der Substitution durch Amino- oder Oxygruppen in den 4,4'-Stellungen.

5. Werden die Methylenwasserstoffatome im 4,4'-Dioxydiphenylmethan durch Methylgruppen ersetzt, so wird die entsprechende Substanz – β,β -Bis-(4-oxyphenyl)-propan – von Baumwolle stärker aufgenommen als das Diphenylmethan-Derivat. Dieses Verhalten war auf Grund der Regel von Traube sowie der geringeren Wasserlöslichkeit des Propanderivates zu erwarten.

6. Auch der Abstand gleicher funktioneller Gruppen voneinander beeinflusst das Sorptionsverhalten von aromatischen Verbindungen mit zwei durch eine verschiedene Anzahl von Kohlenstoffatomen voneinander getrennten Benzolringen. In der Reihe der 4,4'-diamino-substituierten Verbindungen wurden nur Benzidin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan von Baumwolle aufgenommen, dagegen nicht 4,4'-Diamino-sym.-diphenyläthan und 4,4'-Diaminostilben (als 2,2'-Disulfonsäure). Der Schwerpunktabstand der beiden N-Atome entspricht nur bei den beiden erstgenannten Verbindungen annähernd dem Abstand zweier periodisch wiederkehrender primärer Hydroxylgruppen in einer Cellulosehauptvalenzkette (Identitätsabstand der Cellobiose-einheiten 10,3 Å).

7. Das 2,2'-Dioxydiphenyl wird von Baumwolle in geringerem Umfange als das 2-Oxydiphenyl aufgenommen. Dies wird auf eine leichte sterische Hinderung der freien Drehbarkeit der C—C-Bindung, die die beiden aromatischen Kerne miteinander verknüpft, zurückgeführt, wodurch es zu einer Verringerung der Nebenvalenzkräfte kommt.

8. Die Diphensäure als carboxylsubstituiertes Analogon des 2,2'-Dioxydiphenyls wird von Baumwolle nicht aufgenommen. Auf Grund des bekannten Molekülbaus der Diphensäure wird aus diesem Verhalten geschlossen, daß hier die unpolaren Nebenvalenzkräfte der beiden Benzolkerne überhaupt nicht mehr gemeinsam wirksam sein können.

9. Das 3,3'-Dioxydiphenyl wird an Baumwolle adsorbiert. Die beim o,o'-Diphenol beobachtete Behinderung der freien Drehbarkeit ist bei dem meta-substituierten Derivat wieder aufgehoben, so daß die coplanare Einstellung der beiden Benzolringe und damit eine volle Betätigung der Nebenvalenzkräfte beider aromatischer Kerne möglich ist.

1) Bei der Durchführung der Arbeit unterstützten uns die Damen E. Bohn, G. Jäger, J. Kester, M.-L. Meisner und I. Steffen, denen wir an dieser Stelle für ihre unermüdliche Mitarbeit danken möchten.

Schrifttum

- 1) Brass, K., Angew. Chem. **40**, 1218 (1927).
- 2) Brass, K. u. J. K. Frei, Kolloid-Z. **45**, 244 (1928).
- 3) Brass, K. u. O. Gronych, Kolloid-Z. **78**, 51 (1937).
- 4) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **62**, 53 (1933).
- 5) Schurz, J., Svensk Papperstidn. **57**, 399 (1954).
- 6) Derbyshire, A. N. u. R. H. Peters, J. Soc. Dyers Col. **71**, 530 (1955).
- 7) Lamparsky, D. u. E. Rack, Seifen, Öle, Fette, Wachse (zur Veröffentlichung vorgesehen).
- 8) Schmidt, E., Chem. Ber. **67**, 2057 (1934).
- 9) Brass, K. u. K. Lauer, Kolloid-Z. **67**, 322 (1934).

Aus dem AEG-Forschungsinstitut Frankfurt a. M.

Zur Korngrößenverteilung in Mahlpulvern

Von V. Zehler

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 8. Juni 1958)

Einleitung

Es ist verschiedentlich versucht worden, den Mahlvorgang, z. B. in einer Kugelmühle, theoretisch zu erfassen [s. z. B. (1)]. Ziel derartiger Versuche ist letztlich die Ableitung von Korngrößen-Verteilungsfunktionen. Diese

können ihrerseits auch empirisch ermittelt werden, so daß es möglich ist, Theorie und Experiment quantitativ miteinander zu vergleichen. Dazu ist es jedoch zunächst nötig, die experimentell in jeder Größenklasse ermittelten Kornzahlen möglichst gut durch

eine empirische Funktion zu approximieren. Hier werden die Beziehungen von *Rosin* und *Rammler* (2) und von *Martin* (3) miteinander verglichen. Dabei stellt man fest, daß beide für größere Korndurchmesser ineinander übergehen. Das führt zum Vorschlag einer neuen Kornverteilungsfunktion $N(x)$. Diese Formel wird bei der Auswertung von eigenen Zählergebnissen an Bariumferritpulver praktisch erprobt.

I. Die Formeln von *Rosin* und *Rammler* sowie von *Martin*

In ihrer bekannten Arbeit über die „Gesetze des Mahlgutes“ haben *Rosin* und *Rammler* vor nahezu 25 Jahren (2) eine empirische Formel für die Korngrößenverteilung von Mahlgütern angegeben, die sich seither in der Praxis bewährt hat. Danach gilt:

$$R(x) = 100 \cdot e^{-bx^n}. \quad [1]$$

Dabei ist $R(x)$ der prozentuale Gewichtsanteil aller Pulverkörner mit einem Durchmesser größer als x ; b und n sind Konstanten. R ist also die Meßgröße, die man als „Rückstand“ bei einem Siebversuch mit einem Sieb der Maschenweite x erhält. Die direkte Bestimmung von R ist daher auf größere Durchmesser beschränkt. Dieser Beobachtung stehen die sehr sorgfältig durchgeführten Untersuchungen von *Martin* und Mitarbeitern gegenüber (3). Sie ermittelten für die Kornzahlhäufigkeit:

$$N(x) = a \cdot e^{-bx}, \quad [2]$$

dabei ist $N(x) dx$ die Zahl der Teilchen zwischen x und $x + dx$; a und b sind Konstanten. Da sich bei eigenen Untersuchungen an gemahlenem Ferritstaub ein ähnlicher Zusammenhang ergab, soll hier versucht werden, eine Verbindung zwischen [1] und [2] herzustellen.

Wir gehen zunächst von der Kornzahlhäufigkeit $N(x)$ über zur Gewichtshäufigkeit:

$$H(x) = \alpha \cdot x^3 \cdot e^{-bx}. \quad [3]$$

$H(x)dx$ ist dann das Gesamtgewicht der Teilchen mit einem Durchmesser zwischen x und $x + dx$; α ist eine Konstante. Diese Beziehung gilt natürlich nur, wenn man annehmen kann, daß das Gewicht eines Teilchens der dritten Potenz seines Durchmessers proportional ist. Wieweit diese Annahme insbesondere bei dem in Abschnitt II untersuchten Bariumferritpulver gerechtfertigt ist, soll hier nicht näher untersucht werden.

Aus Gl. [3] folgt ein Maximum für

$$x_0 = \frac{3}{b}. \quad [3a]$$

Für den Rückstand gilt dann definitionsgemäß:

$$R(x) = \int_x^\infty \alpha \cdot \xi^3 e^{-b\xi} d\xi, \quad [4]$$

wobei über α so verfügt werden muß, daß $R(0) = 100$ ist. Die Ausrechnung dieses Integrals liefert dann

$$R(x) = 100 \cdot e^{-bx} \left[1 + bx + \frac{b^2}{2} x^2 + \frac{b^3}{6} x^3 \right], \quad [5]$$

wie man leicht einsieht, da nach Gl. [4] gelten muß:

$$R'(x) = -\alpha x^3 e^{-bx}, \text{ mit } \alpha = 100 \cdot \frac{b^4}{3!} \text{ (s. Anhang).}$$

Der Rückstand gemäß Gl. [5] weicht nun in zwei Punkten von dem nach Gl. [1] ab: Das Argument der Exponentialfunktion in Gl. [1] lautet $-bx^n$ gegenüber $-bx$ in Gl. [5]. Es dürfte daher besser sein, den Ausdruck gemäß Gl. [2] zu ersetzen durch

$$N(x) = a \cdot e^{-bx^n}. \quad [2a]$$

Die Konsequenzen dieser Änderung sollen im Anhang gesondert behandelt werden. Eine weitere Abweichung von Gl. [5] besteht in dem Polynom $P_3(x)$. Wir werden jedoch sehen, daß davon die Übereinstimmung zwischen Gl. [5] und Gl. [1] nur für kleine Durchmesser, d. h. für $x \lesssim x_0$, gestört wird. Als Kriterium für die Gültigkeit von Gl. [1] wird nämlich allgemein ein geradliniger Zusammenhang herangezogen, der sich beim zweimaligen Logarithmieren ergibt:

$$\begin{aligned} \lg \left(\lg \frac{100}{R} \right) &= \lg (b \lg e) + n \cdot \lg x \\ &= C + n \cdot \lg x; \end{aligned} \quad [6]$$

denn dann hängt die linke Seite linear von $\lg x$ ab. In gleicher Weise liefert die Gl. [5]:

$$\lg \left(\lg \frac{100}{R} \right) = C + \lg x - \lg \left[1 - \frac{\lg P_3(x)}{b \cdot x \cdot \lg e} \right]. \quad [7]$$

Den linearen Zusammenhang wie in Gl. [6] stört hier das letzte Glied. Dieses ist jedoch $o(x^{\epsilon-1})$ (ϵ beliebig klein), verschwindet also für große x .

Für große Teilchendurchmesser ist daher die Beschreibung nach Gl. [1] und nach Gl. [2] oder besser Gl. [2a] gleichwertig. In diesem Falle ist jedoch Gl. [1] ohne Zweifel bequemer in der Anwendung, besonders bei der Trennung der Teilchengrößen mit Sieben. *Martin* (3) stellte dagegen seine Untersuchungen an viel kleineren Teilchen an und zählte

sie unter dem Mikroskop aus. In diesem Falle dürfte die Gl. [2a] nicht nur bequemer sein, sondern auch eine bessere Annäherung liefern. Oft hat nämlich der experimentell ermittelte Verlauf der Gewichtshäufigkeit ein ausgeprägtes Maximum*). Dieses wird zwar durch die Gl. [3] geliefert, ein aus der Gl. [1] folgender Ausdruck für $H(x)$ kann dies jedoch nur für $n > 1$; für $n = 2$ ist dieses Maximum aber immer noch sehr wenig ausgeprägt [s. Abb. 4 von (4)]. Es wird sich jedoch herausstellen, daß die Formel [2a] für die praktische Anwendung ziemlich unbrauchbar ist, da die Streuung der einzelnen Meßpunkte um die „Soll-Werte“ bewirkt, daß sich die drei Parameter a , b und n nicht mit ausreichender Genauigkeit festlegen lassen. Insbesondere können dann die so ermittelten Kurven nicht zur Bestimmung des Maximums der Gewichtshäufigkeit herangezogen werden. Dagegen ist die zwei-parametrische Kurvenschar gemäß Gl. [2] recht gut zu diesem Zweck geeignet.

II. Anwendung auf die Korngrößenverteilung bei gemahlenem Ferritpulver

Die in Teil I durchgeführten Untersuchungen sollen dazu dienen, Auszählungsergebnisse eigener mikroskopischer Präparate zu approximieren mit dem Ziel, das Maximum der Gewichtshäufigkeit zu ermitteln, da dieses ein Maß für die Feinheit des untersuchten Ferritpulvers ist.

Als Untersuchungsobjekt wurde Bariumferritpulver verwendet, welches in der Kugelmühle 24 bzw. 50 Stunden gemahlen wurde. Das Ergebnis der Auszählung zeigen die Meßpunkte der Abb. 1 und 2. Es ist ver-

hältnismäßig einfach, diese Meßpunkte durch eine Kurve gemäß Gl. [2] zu approximieren. Dazu wird der Logarithmus von $N(x)$ gebildet:

$$\lg N(x) = A - bx = Y \quad \text{mit } A = \lg a. \quad [8]$$

Die Konstanten A und b werden nun in bekannter Weise so bestimmt, daß die

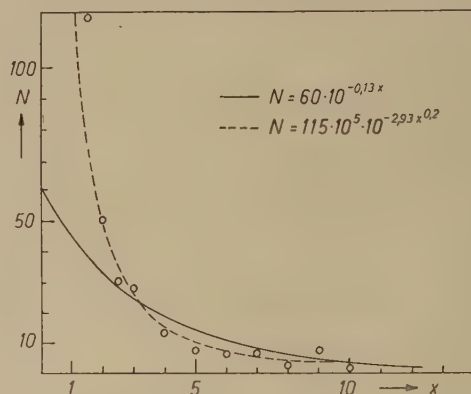


Abb. 1. Kornzahlhäufigkeit von Ferritpulver nach 24-stündigem Mahlen

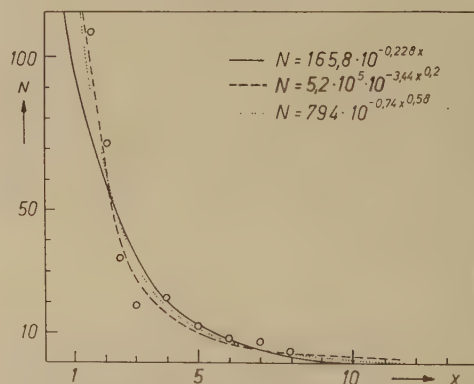


Abb. 2. Kornzahlhäufigkeit von Ferritpulver nach 50-stündigem Mahlen

*) S. z. B. Abb. 4 von (5).

Tabelle 1

Mahldauer	Näherungsformel gem. Gl. [2]	Maximum v. $N \cdot x^3$
24 ^h	$N = 60 \cdot 10^{-0,13 x^*})$	$x_0 = 10,85 \pm 6,8 \mu^{**})$
	$N = 1,15 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2,93 x^{0,2}}$	$x_0 = 54 \pm 34 \mu$
50 ^h	$N = 165,8 \cdot 10^{-0,228 x}$	$x_0 = 5,7 \pm 3,5 \mu$
	$N = 5,2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3,44 x^{0,2}}$	$x_0 = 24,1 \pm 15 \mu$
	$(N = 794 \cdot 10^{-0,74 x^{0,58}})$	$x_0 = 6,8 \pm 4,25 \mu$

*) Zur Vereinfachung der numerischen Rechnungen wurden an Stelle der natürlichen Logarithmen dekadische verwendet.

**) Die Einheit für den Teilchendurchmesser entspricht $0,652 \mu$; das ist derjenige Abstand, der bei der verwendeten 1600fachen Vergrößerung gerade 1 mm groß erscheint.

Summe der Fehlerquadrate zum Minimum gemacht wird.

$$\sum_i (Y(x_i) - Y_i)^2 = \text{Min.}$$

Das führt nach kurzer Zwischenrechnung auf das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} A \cdot [x] - b [x^2] &= [x \cdot Y] \\ A \cdot z - b [x] &= [Y]. \end{aligned} \quad [9]$$

Dabei bedeuten die eckigen Klammern Summation über alle z -Meßwerte. Das Ergebnis für die beiden untersuchten Pulverpräparate ist in Tab. 1 in der zweiten Spalte ersichtlich. Der Kurvenverlauf ist in den Abb. 1 und 2 eingetragen.

Das Maximum der Gewichtshäufigkeit gemäß Gl. [3] ergibt sich als $x_0 = \frac{3}{b}$. Die Werte für x_0 sind ebenfalls in Tab. 1 eingetragen.

Wie in Teil I ausgeführt wurde, ist für eine Approximation die Gl. [2a] der Gl. [2] vorzuziehen. Tatsächlich lehren auch die Abb. 1 und 2, daß der Kurvenverlauf nicht vollauf befriedigt. Es wurde daher versucht, eine Approximation gemäß Gl. [2a] durchzuführen. Dazu wird diese Gleichung ebenfalls logarithmiert:

$$\begin{aligned} \lg N(x) = Y &= A - b x^n \\ \text{mit } A &= \lg a. \end{aligned} \quad [10]$$

Die Bedingung, daß die Summe der Fehlerquadrate zum Minimum gemacht werden muß, liefert das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} b \cdot z - m [x^n] &= [Y] \\ b \cdot [x^n] - m [x^{2n}] &= [Y x^n] \\ b \cdot [x^n \lg x] - m [x^{2n} \lg x] &= [Y x^n \lg x]. \end{aligned} \quad [11]$$

Dies ist ein Gleichungssystem für die drei Variablen b , m und n . Seine Lösung geschieht in der Weise, daß man verschiedene Werte von n vorgibt und dann die Determinante des nunmehr überbestimmten Gleichungssystems bestimmt: Diese muß, wenn die drei Gleichungen linear voneinander abhängig sind, verschwinden.

Mit einem so bestimmten Wert n lassen sich dann auch b und m aus zwei der Gln. [11] bestimmen. Die so ermittelten Näherungsformeln sind in der Tab. 1 eingetragen. Aus den Abb. 1 und 2 ist ersichtlich, daß die auf diese Weise ermittelten Näherungskurven tatsächlich die Meßpunkte besser approximieren. Leider läßt sich nach dieser Methode n nur sehr ungenau bestimmen. Der Grund dafür ist folgender: Bei der Änderung von n ändert sich auch der Kurvenverlauf nur wenig, wie die punktierte Kurve in Abb. 2

lehrt, der die eingeklammerte Funktion in Tab. 1 zugrunde liegt. Damit läßt sich aber auch das Maximum der Gewichtshäufigkeitskurve x_0 nur sehr ungenau bestimmen. Es ergibt sich nämlich auf Grund elementarer Rechnung

$$x_0^n = \frac{3}{bm}. \quad [12]$$

Diese Beziehung geht für $n = 1$ über in Gl. [3a]. Wie man sieht, hängt x_0 sehr stark von n ab. Ein Fehler in n wird daher den nach Gl. [12] errechneten Wert von x_0 sehr stark verfälschen, und tatsächlich liefert diese Gleichung in praktischen Anwendungen Werte, die sich in keiner Weise mit der praktischen Erfahrung in Einklang bringen lassen (s. Tab. 1).

Weit erfolgreicher und vor allen Dingen rechnerisch bequemer ist es dagegen, von vornherein $n = 1$ zu setzen, d. h. von Gl. [2] auszugehen: Das Gleichungssystem [9] läßt sich ohne große Mühe lösen, und die aus Gl. [3a] folgenden Werte für die Maxima der Gewichtshäufigkeitskurve decken sich gut mit den nach anderen Methoden ermittelten Werten.

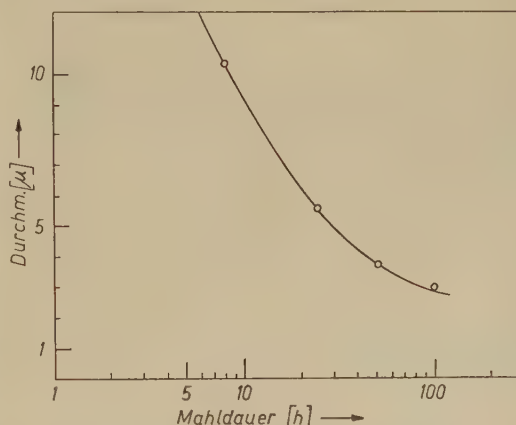


Abb. 3. Durchmesser im Maximum der Gewichtshäufigkeit als Funktion der Mahldauer

Abb. 3 zeigt die auf diese Weise bestimmten Werte x_0 für einen Mahlversuch mit der Kugelmühle in Abhängigkeit von der Mahldauer. Jeder als Meßpunkt eingetragene Wert ist dabei der Mittelwert einer größeren Zahl von Messungen. Als Ausgangsmaterial für alle Versuche wurde Pulver gleicher Kornzusammensetzung (lt. Siebanalyse) verwendet. Die zweifellos sehr geringe Abhängigkeit der Korngrößenverteilung etwa nach 50stündiger Kugelmahlung von der Ausgangsverteilung wurde nicht näher untersucht. Auf diese Weise konnte hier erstmalig

ein brauchbarer Zusammenhang zwischen Mahldauer und Korngröße von Ferritpulver erhalten werden. Wegen der ferromagnetischen Eigenschaften der Pulverteilchen versagen nämlich fast alle herkömmlichen Sichtmethoden.

Herrn Dr. *Sixtus* für sein förderndes Interesse und zahlreiche Diskussionen herzlich zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.

Anhang

Der Vergleich der Formeln [1] und [2] hat ergeben, daß für große Durchmesser bessere Übereinstimmung zu erzielen ist, wenn man Gl. [2] durch Gl. [2a] ersetzt. Dann folgt für den Rückstand:

$$R(x) = \int_x^\infty \alpha \xi^3 e^{-b\xi^n} d\xi. \quad [4a]$$

Definitionsgemäß gilt:

$$\begin{aligned} R(0) &= 100 = \int_0^\infty \alpha \cdot \xi^3 e^{-b\xi^n} d\xi \\ &= \frac{\alpha}{n} \left(\frac{1}{b}\right)^{\frac{4}{n}} \cdot \int_0^\infty e^{-t} \cdot t^{\frac{4}{n}-1} dt. \quad [13] \end{aligned}$$

Wegen der Definition der Gamma-Funktion hat das Integral der rechten Seiten einen Wert von $\left(\frac{4}{n}-1\right)!$, damit folgt:

$$\alpha = \frac{100 \cdot n \cdot b^{\frac{4}{n}}}{\left(\frac{4}{n}-1\right)!}.$$

Dann folgt aus Gl. [4a] unter Verwendung der in Gl. [13] gemachten Substitution

$$R(x) = \frac{100}{\left(\frac{4}{n}-1\right)!} \int_{bx^n}^\infty e^{-t} t^{\frac{4}{n}-1} dt.$$

Dieses Integral läßt sich nicht geschlossen ausrechnen, jedoch kann man eine Näherungslösung für große Werte von x angeben. Setzt man $t = \beta x^n (1+u)$, folgt weiter

$$\begin{aligned} R(x) &= \frac{100}{\left(\frac{4}{n}-1\right)!} e^{-bx^n} (bx^n)^{\frac{4}{n}-1} \int_0^\infty e^{-\beta x^n \cdot u} (1+u)^{\frac{4}{n}-1} du \\ &= \frac{100}{\left(\frac{4}{n}-1\right)!} e^{-bx^n} (bx^n)^{\frac{4}{n}} \sum_{v=0}^\infty \left(\frac{4}{n}-1\right)_v \int_0^\infty e^{-\beta x^n \cdot u} u^v du. \end{aligned}$$

Das Integral der rechten Seite ist wieder im wesentlichen die Gamma-Funktion, so daß schließlich folgt:

$$R(x) = 100 e^{-bx^n} (bx^n)^{\frac{4}{n}-1} \sum_{v=0}^\infty \frac{1}{\left(\frac{4}{n}-1-v\right)!} \cdot \frac{1}{(bx^n)^v}. \quad [15]$$

Um diese Beziehung mit der Gl. [1] zu vergleichen, beschränken wir uns wieder auf große Werte von x , für diese gilt angenähert:

$$R(x) \approx 100 \cdot e^{-bx^n} \frac{(bx^n)^{\frac{4}{n}-1}}{\left(\frac{4}{n}-1\right)!}.$$

An die Stelle eines Polynoms dritten Grades in Gl. [5] ist hier ein Glied mit x^{4-n} getreten; die Folgerungen aus Gl. [7] gelten daher unverändert auch für $n \neq 1$.

Zusammenfassung

Die empirisch ermittelten Formeln von *Rosin* und *Rammler* für den Rückstand $R(x) = 100 \cdot e^{-bx^n}$ und von *Martin* für die Kornzahlhäufigkeit $N(x) = a \cdot e^{-bx}$ werden miteinander verglichen, da es mathematisch möglich ist, die Kornzahlhäufigkeit in den Rückstand umzurechnen und umgekehrt. Dabei zeigt es sich, daß der lineare Verlauf des doppelten Logarithmus von $1/R$ über $\lg x$, den bekanntlich die Formel von *Rosin* und *Rammler* liefert, auch aus der Formel von *Martin* folgt: Dieser lineare Zusammenhang allein ist also noch kein Kriterium für die Gültigkeit der Formel von *Rosin* und *Rammler*.

In vielen Fällen zeigt der Verlauf der Gewichtshäufigkeit in Abhängigkeit vom Durchmesser ein ausgeprägtes Maximum. Die Formel von *Rosin* und *Rammler* liefert dieses nicht oder nur in sehr wenig ausgeprägter Form; dagegen erhält man es in jedem Falle aus der Formel von *Martin*. Sie kann daher dazu verwendet werden, bei verschiedenen Proben diese Maxima zu bestimmen. Auf diese Weise können z. B. Zusammenhänge zwischen Mahldauer und Korngröße ermittelt werden. Ferner ist möglicherweise die Formel von *Martin* für theoretische Anwendungen interessanter, weil die Kornzahlhäufigkeit enger mit dem unmittelbaren Geschehen der Kornzerkleinerung verknüpft ist als die Rückstandsfunktion.

Eigene empirisch ermittelte Werte der Kornzahlhäufigkeit von Ferritpulver verschiedener Mahldauern werden nach der Formel von *Martin* approximiert, und unter der Annahme von kugelförmigen Teilchen wird die Lage des Maximums der Gewichtshäufigkeit bestimmt.

Schrifttum

- 1) *Brenner* und *Vidmajer*, Kolloid-Z. 143, 154 (1955).
- 2) *Rosin* und *Rammler*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 15, 399 (1934).
- 3) *Martin*, *Blyth* u. *Tongue*, Trans. Cer. Soc. 23, 61 (1923).
- 4) *Brenner* und *Vidmajer*, Metall 9, 395 (1955).
- 5) *Rosin* und *Rammler*, Kolloid-Z. 67, 16 (1934).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Universitätsinstitut Leipzig

Oberflächengröße und Porenstruktur von Kieselgelen in Abhängigkeit von ihrer Vorgeschichte

Von K. Gärtner und R. Griebbach

Mit 8 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 14. Juli 1958)

Einleitung

Die Struktur- und Oberflächengestaltung ist wie bei allen Adsorbentien auch bei Ionenaustauschern sehr stark abhängig von den speziellen Herstellungsbedingungen. Die besonders von *Barrer* eingeleitete Entwicklung der Adsorbentien als Molekülsiebe ließ es wünschenswert erscheinen, den Einfluß der Einzelfaktoren der Präparation auf die Siebeigenschaften eines Gels an möglichst einfachen Beispielen zu untersuchen. Da im allgemeinen organische Polymerisationen und Polykondensationen recht schwer zu übersehen sind, wurde zunächst an Kieselgel als einem einfacheren System eine entsprechende Untersuchung durchgeführt.

Während die Vorgänge bei der Gelbildung hier schon weitgehend geklärt sind (1, 2), liegen über die Auswirkungen der Herstellungsbedingungen einer Kieselgelgallerte auf die Oberflächeneigenschaften der Endprodukte nur wenige systematische Untersuchungen vor. Bezüglich der Abhängigkeit der Oberflächenentwicklung von den Ausgangsbedingungen sind Arbeiten von *Sing* und *Madeley* (3) sowie von *Nejmark* (4) bemerkenswert. Letzterer Autor hat im Rahmen seiner zahlreichen Experimentalarbeiten ausführlich den Einfluß einer Behandlung des Hydrogels untersucht. Er ist dabei zu dem Schluß gekommen (5), daß die Porenstruktur des Xerogels nicht von der Vorgeschichte der Gallerte wesentlich beeinflusst werde, sondern von der Nachbehandlung und den Bedingungen der Entwässerung abhängen. Da die vorliegende Arbeit als Modelluntersuchung für Harzkondensationen gedacht ist, erschien uns eine genaue Betrachtung der Gelbildung erforderlich.

Es ließ sich voraussehen, daß der Ablauf des Gelbildungsprozesses wesentlich bestimmt wird einerseits durch Zusammenwirken von Häufungs- und Ordnungsgeschwindigkeit im Solzustande (Kettenwachstum) und andererseits durch die ver-

fügbare Reaktionszeit bis zum Erreichen des Gelpunktes (Kettenabbruch). Es schien daher wichtig, neben einer systematischen Abwandlung des p_H -Wertes auch den Konzentrationseinfluß genau zu studieren. Eine Charakterisierung der erhaltenen Präparate wurde durch die Bestimmung der spezifischen Oberflächen sowie der Porenverteilungskurven vorgenommen, die aus Adsorptionsisothermen des Benzols erhalten wurden. Weitere Versuchsreihen waren den nachträglichen Veränderungen des Gels durch Variation der Trocknungs- bzw. Temperungstemperatur gewidmet (6).

Experimenteller Teil

Herstellung der Gele

Die Herstellung der Kieselgele wurde durch Einlaufenlassen von Natriumsilikatlösung in verdünnte Schwefelsäure durchgeführt. Die Bestimmung des p_H -Wertes des Sols erfolgte mittels einer Chinhydron-elektrode und eines Röhrenvoltmeters. Die erhaltenen Gallerten wurden nach der Synärese durch destilliertes Wasser sulfatfrei gewaschen und schließlich bei 110°C im elektrischen Trockenschrank getrocknet.

Untersuchungsmethodik

Im Gegensatz zu den sonst üblichen statischen Verfahren bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen wurde hier, um den technischen Verhältnissen näher zu kommen, eine dynamische Methode gewählt (7). Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Nach Passieren des Druckausgleichsventils (C) wurde das durch Aktivkohle (A) und konzentrierte Schwefelsäure (B) gründlich gereinigte inerte Trägergas (Stickstoff) mittels eines Zweiwegenadelventils (D) in zwei Ströme geteilt. Diese Teilung und die nachfolgende Wiedervereinigung (ein Teilstrom mit Benzoldampf gesättigt) erlaubt bei bekannten Strömungsgeschwindigkeiten die Bestimmung des relativen Drucks p/p_0 im Adsorptionsgefäß.

Zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit dienen die Strömungsmesser E_1 und E_2 . Der eine Teilstrom gelangt nach Passieren der Temperierungsschlange H_1 , der Sättigungsgefäße F_1 und F_2 (Frittenwaschflaschen, gefüllt mit der zu adsorbierenden Flüssigkeit) und des mit Glaswolle gefüllten Rohres G (zum Rückhalten etwaiger mitgerissener Flüssigkeitströpfchen) in das Mischgefäß I. Der andere Teilstrom erreicht dieses Gefäß sogleich über die Temperierungsschlange H_2 . Der Gasstrom gelangt nunmehr in das Adsorptionsgefäß K,

in dem sich die Untersuchungssubstanz im Wägeröhrchen *L* befindet. Zum Schutz gegen die Luftfeuchtigkeit ist das CaCl_2 -Röhr *M* angebracht. Die gesamte Anlage befand sich in einem Wasserbad, das durch einen Universalthermostaten nach *Wobser* auf einer Tempe-

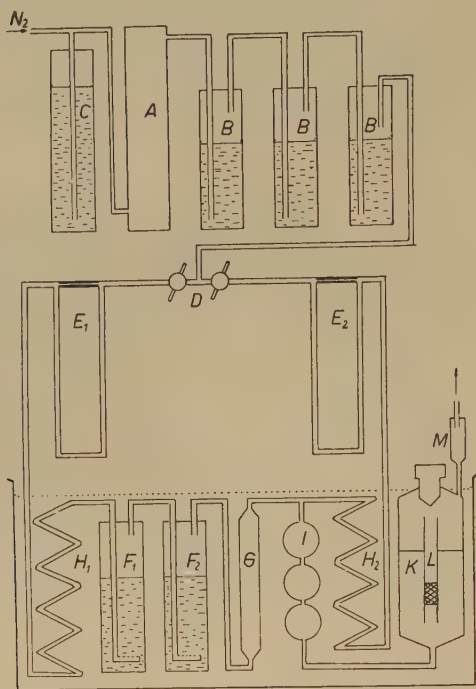


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen (schematisch)

ratur von $+25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ gehalten wurde. Aus den von den Strömungsmessern angezeigten Strömungsgeschwindigkeiten läßt sich unter Berücksichtigung des Sättigungsdampfdruckes der zur Verwendung kommenden Flüssigkeit der relative Druck im Adsorptionsgefäß leicht berechnen. Die adsorbierten Mengen wurden durch Feststellung der Gewichtszunahme des Wägeröhrchens bestimmt.

Auswertung

Zur Ermittlung der spezifischen Oberflächen wurde nach *Brunauer, Emmett und Teller* (8) vorgegangen. Die bekannte BET-Gleichung wurde dabei in folgender Form verwendet:

$$\frac{p/p_0}{v(1-p/p_0)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C-1}{v_m \cdot C} \cdot p/p_0$$

p/p_0 = relativer Druck

v = adsorbiertes Volumen

v_m = adsorbiertes Gasvolumen bei monomolekularer Bedeckung

C = Konstante.

Diese Gleichung wird praktisch zur Ermittlung des Gasvolumens v_m benutzt, das zur monomolekularen Bedeckung der vorliegenden Oberfläche notwendig ist. Eine graphische Darstellung von $p/p_0 / v(1-p/p_0)$ gegen p/p_0 ergibt eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt

$\frac{1}{v_m \cdot C}$ und deren Steigung $\frac{C-1}{v_m \cdot C}$ ist.

Wie Abb. 2 für eine eigene Meßreihe zeigt, ist die BET-Gleichung in der verwendeten Form für die Adsorption von Benzol an Kieselgel gut erfüllt.

Zur Berechnung der Fläche muß man den Flächenbedarf eines adsorbierten Moleküls kennen. Für das

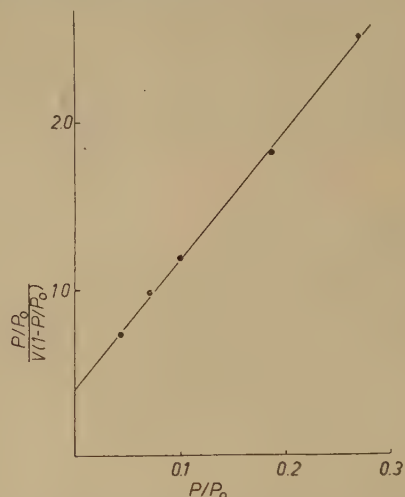


Abb. 2. BET-Gerade für die Adsorption des Benzoldampfes an einem Kieselgel (spezifische Oberfläche $344 \text{ m}^2/\text{g}$)

Benzolmolekül sind dafür in der Literatur zahlreiche Werte vorhanden, die sowohl aus röntgenographischen Strukturdaten des festen Benzols als auch aus Adsorptionsuntersuchungen des Benzoldampfes an Oberflächen bekannter Größe entnommen wurden. So haben *Palmer und Clark* (9) die Auflösungsgeschwindigkeit von Kieselgel in verdünnter Fluorwasserstoffsäure gemessen. Die auf diese Weise bestimmten Oberflächenwerte ergaben zusammen mit der Auswertung der Adsorptionsisothermen nach *Langmuir* den Flächenbedarf von $36,0 \text{ \AA}^2$ für ein Benzolmolekül, während aus der Dichte im flüssigen Zustand $33,7 \text{ \AA}^2$ berechnet wurden. Da die Zuverlässigkeit beider Werte gleich erscheint, benutzen wir bei sämtlichen Bestimmungen als Flächenbedarf des Benzolmoleküls $35 \text{ \AA}^2$.

Die Reproduzierbarkeit einer Adsorptionsisotherme an der gleichen Substanz betrug 3%, und damit ist auch die Streuung in der Ermittlung der Oberflächenwerte gegeben.

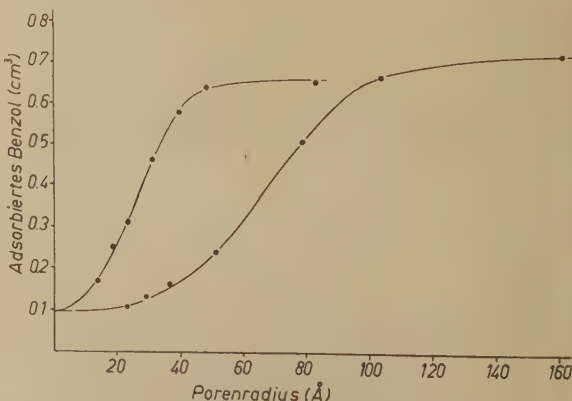


Abb. 3. Integrale Porenverteilungskurven für zwei Kieselxerogele

men scheint der Grund für das Auftreten einer Hysteresis zu sein. Bei Präparat I nähert sich der Kurventyp schon ziemlich dem einer Adsorptionsisotherme nach *Langmuir* (die von Ad- und Desorptionsisotherme umschlossene Fläche ist sehr klein geworden). Bei sehr engporigen Zeolithen (Chabasit, Analcim) erhielt *Barrer* (13) einen Kurvenverlauf ohne Hysteresis.

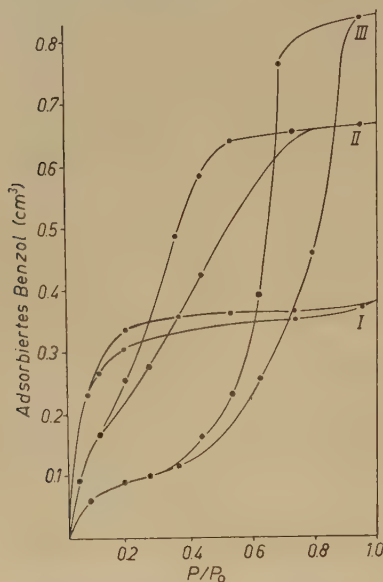


Abb. 5. Adsorptionsisotherme des Benzoldampfes an drei Kieselsäuregelen verschiedener Struktur

Abb. 5 deutet auf einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Adsorption bzw. Kapillarkondensation und dem Porenradius des untersuchten Präparates hin. Diese Erscheinung kann in folgender Weise erklärt werden:

Auf die in einer Kapillare mit dem Porenradius r befindlichen Moleküle wirken Adsorptionskräfte, die von den Wandatomen ausgehen, und Kondensationskräfte. Welche Kräfte dabei die Hauptrolle spielen, wird von der Reichweite d der von der Wand ausgehenden Kräfte abhängig sein.

1. Fall $r \gg d$ Kapillarkondensation nur bei sehr hohen Drucken.
2. Fall $r > d$ Bei kleinen relativen Drucken Adsorption, bei mittleren Kapillarkondensationen.
3. Fall $r = d$ Nur noch Adsorption möglich.

Aus stark sauren Solen erhaltene Gele besitzen danach offenbar kleinere Porenradien als die bei höheren p_H -Werten erzeugten. Letztere verfügen damit über ein weitaus

höheres Vermögen, Dämpfe durch Kapillarkondensation zu binden.

In Abb. 6 ist die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche gegenüber Benzöl vom p_H -Wert des Sols dargestellt. Die Oberflächenwerte (der Porenradius ändert sich antibat) durchlaufen ein Maximum, das durch den folgenden Reaktionsmechanismus zu erklären ist:

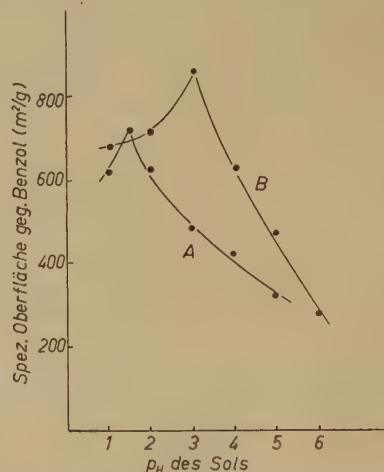
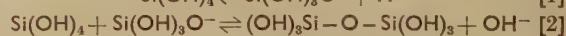


Abb. 6. Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche gegenüber Benzöl vom p_H -Wert des Ausgangssols
Konzentration des Sols: Kurve A 1,8 Mol SiO_2/l
Kurve B 0,83 Mol SiO_2/l

Die nach (1) dissoziierte Kieselsäure kondensiert sich nach (2) mit undissoziierter Kieselsäure



Die Dissoziationsgleichgewichte der niederen Polykieselsäuren sind ähnlich wie (1) anzusetzen. Mit zunehmendem p_H -Wert steigt infolge der Vergrößerung des Verhältnisses $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-/\text{Si}(\text{OH})_4$ die Kettenlänge an, da die Zahl der zur Kondensation notwendigen $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ -Ionen wächst. Gleichzeitig nimmt aber die Reaktionszeit bis zum Gelpunkt rasch ab, so das weitere Wachstum der Ketten unterbindend. Die Kettenmoleküle werden erheblich kürzer, und die entstehenden Gele unterscheiden sich in ihrem makroskopischen Verhalten (geringe Elastizität) und der Mikrostruktur (großer Porenradius, geringe innere Oberfläche) wesentlich von einem bei niedrigem p_H -Wert erzeugten. In Abb. 7 sind die Porenverteilungskurven einiger Xerogele in Abhängigkeit vom p_H -Wert des Ausgangssols dargestellt.

Die Überlagerung der beiden genannten Effekte erklärt das Maximum in Abb. 6. In

Kurve *B* liegt der Extremwert bei einem höheren p_H -Wert als in Kurve *A*. Die vorgenommene Konzentrationserhöhung wirkt sich in einer Verkürzung der Reaktionszeit bis zum Gelpunkt aus. Der damit auftretende Kettenabbruch bei der Polykondensation beginnt schon bei niederen p_H -Werten merklich zu werden. Die in Abb. 6. dargestellten Kurven werden also mit steigender Konzentration abflachen.

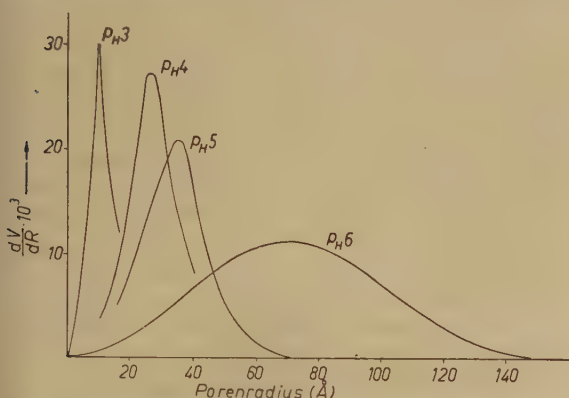


Abb. 7. Einfluß des p_H -Wertes des Ausgangssols (Konzentration 0,83 Mol SiO_2/l) auf die Porenverteilungskurven der entstehenden Xerogele

Die Richtigkeit der Betrachtungen über den Zusammenhang der Kettenlänge des Polymeren und der Struktur des entstehenden Xerogels scheinen Untersuchungen von Kiseljev und Mitarbeiter (13) zu bestätigen. Diese Autoren stellten unter Verwendung des Elektronenmikroskopes fest, daß die Bildung des Hydrogels von einer Aggregation der Primärpartikel (50–100 Å groß) begleitet ist. Eine Erhöhung des p_H -Wertes des Waschwassers führte zu einer Vergrößerung des mittleren Durchmessers dieser Aggregate, was einer Verringerung der „Aggregationszahl“ dieser Teilchen entspricht. Für das entstehende Xerogel ergibt sich bei der Schrumpfung der Übergang von einer sehr dichten Packung zu einer lockeren Struktur. Die mit alkalischen Waschwässern entstehenden Präparate werden also einen großen mittleren Porendurchmesser aufweisen. Außerdem wird die im alkalischen Milieu zu erwartende Einführung des hydratisierten Na^+ -Ions in das Gel eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften nach der hydrophilen Seite hin zur Folge haben.

Der Einfluß der Konzentration des Kiesel-säuresols

Für die Abhängigkeit der Oberfläche von der Konzentration (Abb. 8) gelten ähnliche

Überlegungen. Bei niedrigen Konzentrationen bilden sich zwar ziemlich lange Kettenmoleküle (Überwiegen der Ordnungsgeschwindigkeit); infolge Substanzmangels erfolgt jedoch nur eine geringe Vernetzung, und es entstehen nur lockere Fadenknäuel. Hohe Konzentration löst im vorliegenden Fall an vielen Stellen Keimbildung aus (hohe Häufungsgeschwindigkeit), die zum Ausgangspunkt der Kettenmoleküle werden.

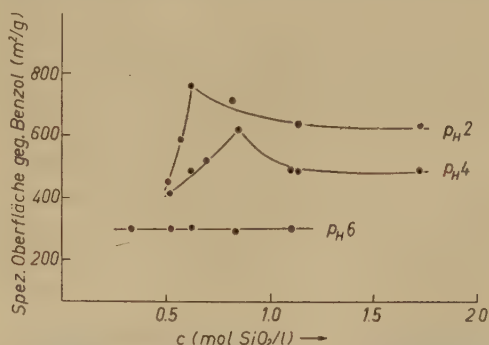


Abb. 8. Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche gegenüber Benzol von der Konzentration des Ausgangssols

Infolge der wesentlich geringeren Reaktionszeit und der erhöhten Viskosität der Lösung (geringe Beweglichkeit der Teilchen, dadurch Vernetzung nur an unmittelbar benachbarten Stellen) wurde ein Wachstum von langen Ketten verhindert. Aus diesen Gründen werden optimale Oberflächengrößen bei mittleren Konzentrationen erhalten.

Diese Vorstellungen gelten allerdings im wesentlichen nur für Kieselsäuresole mit einem p_H -Wert < 5 . Bei höheren p_H -Werten ist der Einfluß der Azidität auf die Reaktionszeit größer als der der Konzentration. Infolge der außerordentlich geringen Zeit bis zur Koagulation verschwindet die Konzentrationsabhängigkeit der inneren Oberfläche, wie aus Abb. 8 zu ersehen, bzw. auftretende Maxima wären erst in Konzentrationsgebieten zu erwarten, die experimentell nicht mehr zu realisieren sind.

Einfluß der Schrumpfungsgeschwindigkeit der Kieselgelgallerte

Die Trocknung der Kieselgelgallerte, d. h. die Herstellung des Xerogels, ist mit einer durch die Flüssigkeitsabgabe hervorgerufenen Schrumpfung verbunden. Diese Dehydratation (oder allgemeiner Desolvatation) liegt darin begründet, daß die Strukturelemente sich enger zusammenlagern. Man kann nämlich annehmen, daß nicht alle Anteile im Gelgerüst vollständig unbeweglich sind, son-

dern die *Brownsche* Bewegung wird besonders unvollständig eingeflochtene Teilchen relativ beweglich machen. Sie werden beim Zusammenstoß mit anderen Strukturelementen Anziehungskräfte betätigen und sich untereinander verbinden. Bei einer so entstehenden dichten Zusammenlagerung wird sich die innere Oberfläche verkleinern, und solvatisierende Moleküle können frei werden.

Tabelle 1

Abhängigkeit der inneren Oberfläche von der Schrumpfungsgeschwindigkeit

	Zeit bis zur Erreichung der Endtemperatur bei der Schrumpfung (Std.)	Spezifische Oberfläche gegen Benzol (m^2/g)
Ausgangssol:		
$\text{pH} = 2$	0	740
Konzentration	12	805
0,83 Mol SiO_2/l	36	818
Ausgangssol:		
$\text{pH} = 6$	0	392
Konzentration	12	425
0,83 Mol SiO_2/l	36	444
	84	450

Auf das Beispiel des Kieselgels angewendet, wird die bei der Trocknung auftretende Schrumpfung eine Verkleinerung der Poren dimensionen zur Folge haben, d. h. es wird (je nach dem Grad der erreichten Schrumpfung der Gallerte) die Oberfläche eine Funktion der Schrumpfungstemperatur sein. Für die technische Herstellung ist es wichtig festzustellen, ob die Größe der inneren Oberfläche von der Schrumpfungsgeschwindigkeit abhängig ist. Zu diesem Zwecke wurde der Trocknungsprozeß bei zwei Kieselgelgallerten unterschiedlicher Ausgangsstruktur so gelenkt, daß die Zeit bis zur Erreichung der Schrumpfungstemperatur verschieden war. Die folgende Tabelle zeigt, daß in beiden Fällen ein langsamer Schrumpfungsprozeß die Erreichung hoher innerer Oberflächen erleichterte. Eine grundlegende Veränderung der Struktur ist jedoch nicht beobachtet

worden. In der Hauptsache bleibt die Zusammensetzung des Ausgangssols für die Porenstruktur des entstehenden Gels verantwortlich.

Zusammenfassung

Durch Koagulation von Kieselsäuresolen wurden Kieselgele hergestellt, deren Mikrostruktur durch unterschiedliche Herstellungsbedingungen abgewandelt wurde. Dabei wurde der Einfluß des pH -Wertes und der Konzentration des Ausgangssols sowie der Schrumpfungsgeschwindigkeit auf die Adsorptionseigenschaften des Endproduktes untersucht. Die Oberflächengrößen der Präparate wurden mittels Auswertung der Adsorptionsisothermen des Benzols nach der BET-Theorie bestimmt, die Porenverteilungskurven ergaben sich durch Anwendung einer modifizierten Form der Kelvin-Gleichung.

In bezug auf den pH -Wert und die Konzentration der Ausgangskomponenten wurden maximale Oberflächengrößen bei mittleren Konzentrationen und pH -Werten erhalten. Unter der Annahme, daß die den Verteilungskurven entnommenen Porenradialen reelle Werte darstellen, werden die Ergebnisse durch Vorstellungen über das Wachstum der Kettenmoleküle bei der Polykondensation erklärt. Bei allen diesen Messungen wird jedoch auch Größe und Art des zur Adsorption herangezogenen Bezugsmoleküls eine Rolle spielen.

Schrifttum

- 1) Hurd, C. B., Chem. Rev. **22**, 403 (1938). C. B. Hurd u. H. C. Sheffer, J. phys. Chem. **45**, 588 (1941).
- 2) Stöber, W., Kolloid-Z. **147**, 131 (1956).
- 3) Sing, K. S. W. u. J. D. Madeley, J. appl. Chem. **3**, 549 (1953).
- 4) Nejmark, J. E., Fortschr. Chem. (russ.) **25**, 748 (1956).
- 5) Nejmark, J. E., M. A. Piontkovskaja u. I. B. Slinjakova, Kolloid-J. (russ.) **18**, 61 (1956); J. E. Nejmark u. J. B. Slinjakova, Kolloid-J. (russ.) **19**, 706 (1957).
- 6) Gärtner, K. u. R. Griesbach, Kolloid-Z. (in Vorbereitung).
- 7) Jockers, K., Dissertation (Stuttgart 1950); R. G. Davies, Chem. and Ind. **71**, 100 (1952).
- 8) Brunauer, S., P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
- 9) Palmer, W. G. u. R. E. D. Clark, Proc. Roy. Soc. (London) **149** A, 360 (1935).
- 10) Foster, A. G., Trans. Far. Soc. **28**, 645 (1932).
- 11) Gartenmann, E., Dissertation (Zürich 1953).
- 12) Slinjakova, I. B. u. I. E. Nejmark, Kolloid-J. (russ.) **20**, 84 (1958).
- 13) Kiseljev, A. V., V. I. Lygin, I. E. Nejmark, V. Slinjakova u. Chen Ven-khan, Kolloid-J. (russ.) **20**, 52 (1958).

From the Chemical Laboratory, Mahakoshal Mahavidyalaya, Jabalpur, M. P. (India)

Periodic Coagulation in the Mutual Coagulation of Sols

By V. Gore

With 2 tables

(Received April 14, 1958)

In the mutual coagulation of colloids carrying opposite charges, a colloid was mixed with various concentrations of another colloid having an opposite charge and the mixture was transferred immediately in narrow glass tubings of 4 m.m. diameter. Banded coagulation was observed for a particular concentration.

Similarly As_2S_3 sol was first treated with different concentration of agar-agar, starch and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol of different concentrations was slowly poured on the top of the above mixture in test-tubes. Rhythmical structures were obtained in some cases.

The results were explained by a coagulation theory proposed by the author.

Introduction

In the previous publications (2) the author has remarked that the formation of *Liesegang* rings amounts to a problem of periodic coagulation or separation of solvated hydrophobic colloids under suitable conditions, or the phenomenon is an outcome of the protective action of the lyosphere and the electrolyte coagulation.

This paper embodies the results obtained when hydrophobic colloids, such as $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and As_2S_3 are coagulated by colloids having opposite charges.

Experimental

The experiments were carried out (a) in the presence, and (b) in the absence of starch and agar-agar jellies. The sols of $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2S_3 , starch and agar-agar were prepared as usual.

Table 1

Set A

(In the absence of jellies and in small spaces)

The following conditions were kept constant throughout these experiments:

Diameter of the tube	4 m.m.
Volume of the sol	5 c. c.
Volume of the coagulator sol	1 c. c.
Concentration of As_2S_3	1.98 per litre
Concentration of $\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.52 gm. Fe_2O_3 per litre.

5 c.c. of the As_2S_3 sol was taken in different tubes and covered slowly in each case with 1 c.c. of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol of various concentrations. The coagulator sol floated on the As_2S_3 sol in the tubes. There was flocculation at the junction. There was no diffusion.

Set B

5 c.c. of the As_2S_3 sol was mixed with 1 c.c. of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol of various concentrations in separate tubes and the mixture in each case was transferred to the narrow glass tubes by means of a pipette. x indicates the concentration of Fe_2O_3 in grams per litre.

No.	As_2S_3 sol	1 c.c. of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol	Results
1	As_2S_3 sol	$x/16:0.1575$ gm	No coagulation
2	"	$x/8:0.315$ gm	Partial coagulation
3	"	$x/4:0.630$ gm	Banded coagulation 6 bands
4	"	$x/2:1.26$ gm	Banded coagulation 9 bands
5	"	$x:2.52$ gm	Complete coagulation

Table 2

These experiments were carried out in test tubes, and in the presence of starch and agar-agar of different concentrations. The hydrophobic sols used were the same. 5 c.c. of the As_2S_3 sol was mixed with 5 c.c. of starch sol and 1 c.c. of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol in a test tube.

Set A

No.	5 c.c. of As_2S_3 sol	5 c.c. of 0.2% starch	1 c.c. $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Results
1	5 c.c. of As_2S_3 sol	5 c.c. of 0.2% starch	$x/16:0.1575$ gm	No coagulation
2	5 c.c. of As_2S_3 sol	5 c.c. of 0.2% starch	$x/8:0.315$ gm	
3	5 c.c. of As_2S_3 sol	5 c.c. of 0.2% starch	$x/4:0.630$ gm	
4	5 c.c. of As_2S_3 sol	5 c.c. of 0.2% starch	$x/2:1.26$ gm	Partial coagulation
5	5 c.c. of As_2S_3 sol	5 c.c. of 0.2% starch	$x:2.52$ gm	

Set B

Experiments were carried out by using the same hydrophobic sols but with different concentrations of starch solution. 5 c.c. of 0.5, 1, 2 and 4% of starch solutions were used. There was no coagulation, both the hydrophobic sols were solvated by the lyophilic starch solution. Semi-liquid jellies were obtained. This shows that the increased concentration of the lyophilic structure has exerted its protective action on the hydrophobic colloidal particles and there is no coagulation.

Table 2 (continued)

Set C

The above experiments were repeated by using As_2S_3 as the coagulator sol, under identical conditions. There was no coagulation. Both the sols were solvated. Semi-liquid jellies were obtained. The colour of the jelly in which As_2S_3 sol is in excess varies from greenish yellow to orange yellow. Similarly, the colour of the jelly in which $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol is in excess varies from brown red to dark red.

Set D

In the following experiments agar-agar was used as a protective colloid.

No.	5 c.c. As_2S_3	5 c.c. of agar	1 c.c. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol a b c d e	Results
1	5 c.c. As_2S_3	0.2%	x x x x x 16 8 4 2 0	There was no coagulation in a, b, c and d. In e, there was partial coagulation. The supernatant unaffected sol was full of discharged particles, which could not settle due to the protective action of the agar sol.
2	5 c.c. As_2S_3	0.5%	x x x 4 2 0	Partial coagulation in all the three cases, i. e., in c, d and e. Assemblage of discharged particles was observed in the supernatant unaffected sol.
3	5 c.c. As_2S_3	1%	x x x 4 2 0	Rhythmic or banded structures in all the three cases. The structures are quite stable. These are clearly seen when viewed against light as a background.
4	5 c.c. As_2S_3	2%	x x x 4 2 0	No rhythmic structures, no coagulation, stiff jellies are formed.

Set E

The experiments were carried out as above. The coagulator sol, in these cases, is As_2S_3 ; y = the concentration of As_2S_3 in gms per litre = 1.98 gms. As_2S_3 per litre.

No.	5 c.c. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol	5 c.c. of agar	1 c.c. of As_2S_3 a b c	Results
1	5 c.c. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol	0.5%	y y y 4 4 2	In all three cases, there was periodic coagulation. The experiment No. 1 c gave good rhythmic structure. There was complete coagulation in the three cases after five days.

Table 2 (continued)

No.	5 c.c. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol	5 c.c. of agar	1 c.c. of As_2S_3 a b c	Results
2	5 c.c. $\text{Fe}(\text{OH})_3$	1%	y y y 4 2 0	In a and b there was rhythmic structure or periodic coagulation. In c, both the sols were solvated. A jelly was formed.
3	5 c.c. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sol	2%	y y y 4 2 0	There was no coagulation, no band formation. Stiff jellies were obtained.

Discussion

The results can be summarised as follows:

For certain concentrations of the lyophilic sols and the coagulator colloid, there is fractional coagulation. Herein, the concentration of the lyophilic sols is low. As the concentration of these sols is increased, both the hydrophobic colloids get solvated, clear jellies are formed in these cases. For a particular concentration of the starch and agar and that of the coagulator colloid there are rhythmical structures. It is the right kind of protective action which solvates as well as helps the band formation (vide table 2, sets B and D and set D No. 3 and set E No. 2). This explains the different results observed by various workers by using different types of jellies [cf. *Hatschek* (3)]. In the theory proposed by *Dhar* and *Chatterij* (1), the ring formation is explained by the assumption that it is due to the adsorption of colloidal particles by the coagulum, which forms the ring. There must be a diffusing electrolyte which must proceed further to coagulate another portion of the sol and thus form a fresh coagulum. But in the experiments described above, the coagulator agent is a colloid and not a diffusing electrolyte. Band formation is also observed in the absence of jellies (vide Exp. No. 3, 4 set B, table 1). The hydrophobic sols used in the above experiments were purified as far as possible.

Hazel and *Mcqueen* (4) attribute the mutual coagulation of the sols primarily to the mutual adsorption of oppositely charged particles with an unequal distribution of the total charges. When both the sols are mixed, the coagulator colloid having a concentration which approaches the flocculation value for the particular sol neutralizes the charges on the particles of the sols bearing an opposite charge. The particles are partially deprived of their charges. The discharged particles assemble together. The groups are formed leaving the unaffected sols because the

coarse particles do not form centres of coagulation for all smaller particles as these break loose from the aggregates due to their thermal movements; at the same time part of the dispersion medium is released due to the shrinkage in the number of particles. The band formation in these cases can also be explained by the coagulation theory as proposed by the author (2) or as follows:

The banded coagulation takes place at the isoelectric point but above ζ -potential when the particles are not yet fully discharged (as the concentration of the coagulant is not sufficient for rapid coagulation, i. e., for neutralization of the charges as well for the desolvation), and are also surrounded by a more or less thick solvated shell on the assumption that the ζ -potential is not uniformly lowered over the surface of the particles. The coalescence of the particles takes place at the point of lower ζ -potential forming agglomerates, and as a result of this, the parts with high potential are turned outside. The like sign of ζ -potential on the similarly charged large coarse particles exert a repelling force which keep them apart.

Thus the separation of groups or bands takes place. The space between the bands is occupied by the released dispersion media and the unaffected portion of the diluted sols. The dispersion medium is held between another assemblage of the discharged particles. The band formation in these cases can also be explained by the coagulation theory as proposed by the author. The band formation or the periodic coagulation can only be effected by keeping down the concentration of the coagulator solution, which approaches a flocculation value within a definite time for the particular concentration of the reactant colloid. The jellies offer their solvated shell or lyosphere as the protection for the hydrophobic particles of the sols formed during the growth of the precipitate.

The coagulator agent might be a diffusing electrolyte, a sol having opposite electric charges, radiant energy, thermal energy or

any coagulant. When a right kind of protective action of the lyosphere is available for the colloidal particles they interplay with the suitable concentration of the coagulator colloid and the band formation results. The results recorded herein also suggest that the formation of *Liesegang* rings is an outcome of the protective action of the lyosphere and the slow coagulation caused by different coagulator agents. The presence of the jellies affects the lyosphere of the lyosols and makes them suitably solvated and thus helps or retards the ring formations (vide table 2, Ex. No. 3, 4, set A, B, C and set D, 3, set E 2).

Summary

1. Experiments are described in which periodic coagulation is produced in As_2S_3 and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sols by colloids having opposite charges.
2. The effect of different lyophilic structures is studied. The function of the jellies is to offer their solvated shells or lyosphere for the protection of the hydrophobic particles of the sols.
3. The results can be explained by the coagulation theory as proposed by the author.
4. These and other results described in the various publications show that the formation of *Liesegang* rings is a special case of periodic coagulation wherein the coagulants are electrolytes.

Zusammenfassung

1. Experimente werden beschrieben, in denen periodische Koagulation in As_2S_3 - und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Solen durch Kolloide erzeugt wird, die entgegengesetzte Ladungen besitzen.
2. Die Wirkung von verschiedenen lyophilen Strukturen wird untersucht. Die Funktion der Gele ist es, ihre Solvatationshüllen oder Lyosphären zum Schutz der hydrophoben Teilchen der Sole anzubieten.
3. Die Ergebnisse können durch die vom Autor vorgeschlagene Koagulationstheorie erklärt werden.
4. Diese und andere in verschiedenen Veröffentlichungen beschriebene Ergebnisse zeigen, daß die Bildung von *Liesegang*-Ringern ein besonderer Fall periodischer Koagulation ist, bei der die koagulierenden Substanzen Elektrolyte sind.

References

- 1) Dhar and Chatterji, Kolloid-Z. **31**, 15 (1922); 49, 97 (1926).
- 2) Gore, Kolloid-Z. **82**, 79, 203 (1938).
- 3) Hatschek, Kolloid-Z. **38**, 151 (1926).
- 4) Hazel and Mcqueen, J. Phys. Chem. **37**, 533, 571 (1933).

From the Physics-chemicals Laboratories, Birla College of Science, Pilani Rajasthan (India) *

Effect of Methylene Blue on the Capacity of the Dropping Mercury Electrode

By S. L. Gupta

With 3 figures

(Received November 11, 1957)

1. Introduction

The first detailed investigation of the effect of surface active substances on the capacity of the dropping mercury electrode was made by Proskurnin and Frumkin (1). Their experiments showed the existence of two maxima with a strong depression in the middle part in the capacity-potential curve of sodium sulphate saturated with octyl alcohol. These features were confirmed by the more precise measurements of Grahame (2). The pulsating field technique as modified by Doss and Kalyanasundaram is found to be very convenient for the investigation of these phenomena (3). Breyer and Hacopian have also used a similar technique for such investigations (4). The earlier papers have shown how surface active substances influence the dropping mercury electrode capacity by getting adsorbed at the mercury-aqueous interface (5). At some of the applied d. c. potentials the capacity is also affected due to a dynamic contribution from the sorption and desorption processes which occur due to the pulsating field applied for measuring the capacity.

The present work relates to the effect of methylene blue on the capacity of the dropping mercury electrode under different conditions of p_H and concentration. The effect of the frequency of the a. c. ripple on the behaviour of the methylene blue at the dropping mercury electrode has also been investigated.

2. Experimental

2.1. Methylene blue B. B. used was Merck's quality.

2.2. The mercury used for the dropping and the poll electrode was purified by passing several times through Meyer's column, washed with distilled water, dried and passed through a sintered glass filter.

2.3. The other chemicals used were of 'Analar' quality of B. D. H.

2.4. *Technique of Measurement*:—The apparatus employed in the present investigation is the same as what has been described before (3, 5a). This consists in applying to a dropping mercury electrode, 50 cycles a. c. ripple of ± 45 mv. (r.m.s.) over the d. c. potential and observing the alternating component of the resulting pulsating current. As the capacitive impedance of the dropping mercury electrode is much higher than the rest of the impedance of the system, the magnitude of the alternating current gives a measure of the dropping mercury electrode capacity. The d. c. potentials have been expressed with reference to the saturated calomel electrode. The constants of the dropping mercury electrode are as follows:—

'm' = 0.00179 g. sec.

't' = 1.7 sec. per drop in 0.1 M KCl, open circuit.

0.1 molar potassium chloride solution was used as the indifferent electrolyte and was invariably shaken and kept in contact with mercury and mercurous chloride. In each case, the measurements were taken with the indifferent electrolyte and the effect of the surface active substances has been expressed in terms of the percentage increase (with sign) of the alternating current, which gives practically the percentage increase in the average differential capacity. It has been shown by experiments that the percentage increase in the current brought about by surface active substances of low molecular weight is independent of the size of the drop or even the time of the dropping within certain limits (5d). The dropping mercury electrode was cathodic throughout the measurements.

For investigating the effect of frequency of the a. c. ripple on the behaviour of the methylene blue at the dropping mercury electrode, the series circuit described in the previous paper (5e) using B.S.R. oscillator of (B.S.R. Ltd., Berks, England), as the source of alternating current was used. The results are represented in figs. 1 to 3.

3. Discussion

3.1. The first peak of methylene blue occurring

at about 0.1 to 0.5 Volt: The question arises as to whether this peak is caused by electro-chemical action or by the desorption process. The possible chemical actions are (a) the cathodic reduction, (b) the reduction of any H_2O_2 which may be formed during the shaking of mercury with potassium chloride solution, (c) reduction of oxygen and (d) catalytic reduction of hydrogen ion. That the peak is not due to the H_2O_2 is obvious from the fact that no such peak is obtained in absence of methylene blue. It has also been shown by previous experiments that oxygen does not respond to frequencies of 50 cycles and higher. The only three possibilities remaining over are (a) direct reduction (b) cathodic reduction of hydrogen ion and (c) desorption. The magnitude of the peak becomes higher at high p_H which is just the opposite of what we would expect normally if cathodic reduction of hydrogen ion was responsible for the peak. From this it appears that the peak is either caused by direct reduction or desorption. The redox e. m. f. of methylene blue is given by the

equation [6]

$$E = E_0 - \frac{RT}{2F} \log e \left(\frac{K_{\text{obs}}(H^+) + K_w}{K_r^2 K_r^2 (H^+)^2 + K_r^3 (H^+)^3 + (H^+)^4} \right),$$

where

$$\begin{aligned} K_r^2 &= 1.4 \times 10^{-6} \\ K_r^3 &= 3 \times 10^{-4} \\ K_{\text{obs}} &= \text{negligible} \\ K &= 1.48 \times 10^{-14} \text{ at } 30^\circ \text{C} \\ E &= -0.532. \end{aligned}$$

The e. m. f. is with reference to normal hydrogen electrode and as per American notation. The half wave potential would be the same in magnitude and opposite in sign. On calculating the half wave potential, we get the following values:

pH	$E_{\frac{1}{2}}$ (with reference to saturated calomel electrode).
12.3	— .35
5.8	+ .053
1.75	+ .49

It is to be seen that the calculated half wave potential becomes more and more positive as the pH is lowered. The first peak of the methylene blue shows a similar behaviour in that the first peak gives values of — 0.45 and — 0.2 Volt respectively at

pH values of 12.3 and 5.8. Furthermore at 1.75 pH the peak is completely gone on to the positive potential as required by the theory. It is to be noted, however, that there are significant differences between the calculated half wave potential and the observed peak potential at pH values of 12.3 and 5.8. This is presumably caused by some secondary complicating factors such as desorption and orientation as well as the possible local upsetting of pH due to the cathodic reaction at the mercury drop. These observations show that the first peak is caused by the reduction of methylene blue. This is corroborated by the fact that the peak magnitude of the admittance goes on increasing with increase in concentration (vide fig. 2). The lowering of the peak admittance at 500 to 1000 cycles shows that the reaction is rather a slow reaction. That this peak is due to chemical reaction is also confirmed by the comprehensive study of the peaks (7).

3.2. *The second peak of methylene blue occurring at 1 to 1.6 Volt*: These peaks are all due to reduction as has been indicated by the comprehensive study (7). This is also confirmed by the fact that a steep peak occurs at a pH of 1.75 although there is hardly any indication of adsorption. Leuco-methylene blue is also found to give a peak at the same voltage.

3.3. *Halt at 0.58 Volt (at pH 5.8)*. It is interesting to note that there is a slight but definite halt noticed at 0.58 Volt at pH of 5.8. This is due to desorption. This halt develops into a satellite peak if the indifferent electrolytes is potassium nitrate as revealed in the comprehensive study.

3.4. *Effect of concentration (at pH 12.3)*. The peak at about 0.3 to 0.4 Volt goes on progressively increasing as the concentration increases. It is found on the other hand that the peak at 1.35 Volt at 12.3, first increases with increase in concentration and then diminishes at still higher concentrations. This extraordinary behaviour is presumably to be connected with micelle formation at higher concentrations of the reduction product at the interface. This hypothesis is supported by the fact that the adsorption at about 0.75 Volt at the highest concentration tried is lower than that of the other lower concentrations tried.

3.5. *Effect of frequency of the pulsating field (pH 12.3)*. The depression of capacity due to adsorption (at about 0.7 Volt) is independent of frequency from 50 to 1000 cycles. But the peak at about 0.4 Volt as

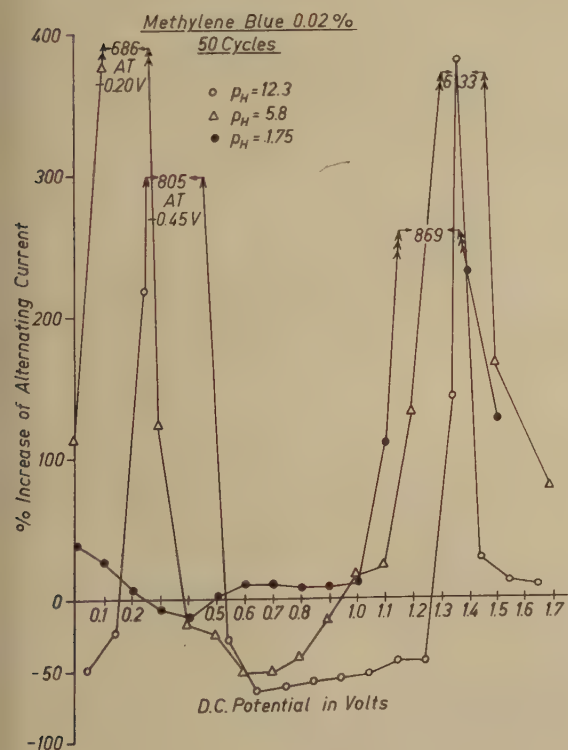


Fig. 1. Percent Increase of alternating current versus d. c. potential

well as those at 1.4 Volt go on progressively diminishing with increase in frequency. This is due to slowness of the reduction reactions involved.

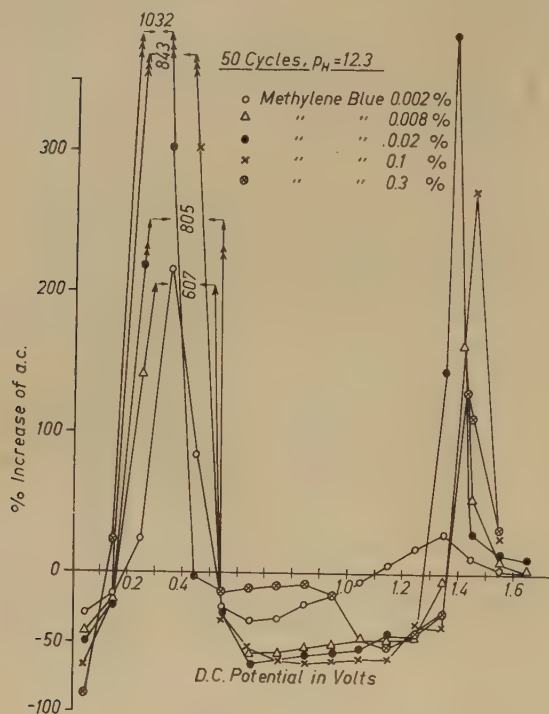


Fig. 2. See Fig. 1

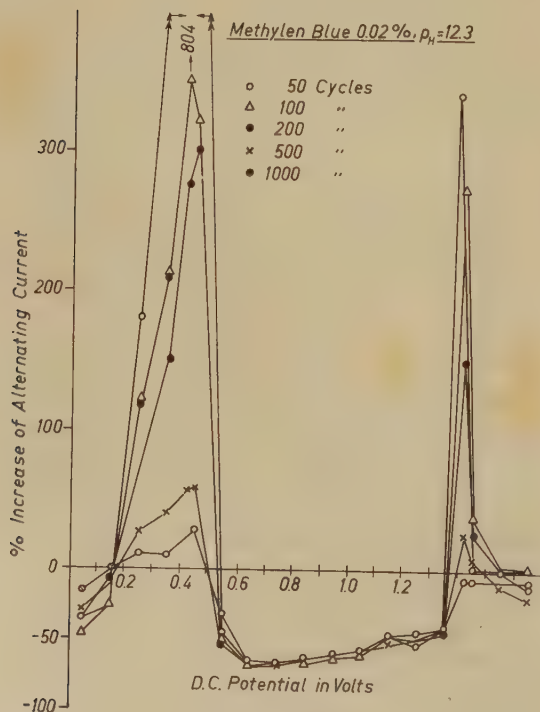


Fig. 3. See Fig. 1

Acknowledgement

The author wishes to thank Prof. K. S. G. Doss, D. Sc., F. R. I. C., F. Inst. P., F. A. Sc., F. N. I., Deputy Director in charge of Central Electro-Chemical Research Institute, Karai-kudi, for his valuable suggestions and discussions. Thanks are also due to Dr. S. M. Mitra, D. Sc., Principal, Birla College, Pilani, and Dr. R. D. Gupta, Ph. D., A. R. I. C., Head of Chemistry Department, Birla College, Pilani, for their kind interest in the work.

Summary

The effect of methylene blue under different conditions of p_H , concentration and frequency of the a. c. ripple used has been investigated on the capacity of the dropping mercury electrode. All the peaks caused by methylene blue at different p_H values have been interpreted as due to the reduction of the methylene blue, as indicated by the comprehensive study of the peaks. The halt at about 0.58 Volt at p_H 5.8 is due to desorption which develops into a satellite peak if potassium nitrate is used as indifferent electrolyte. It is found that the peak at 1.35 Volt at p_H 12.3, first increases with increase in concentration and then diminishes at still higher concentrations. The causes of this have been discussed. The effect of frequency reveals that the reduction reactions involved are rather slow.

Zusammenfassung

Der Effekt von Methylenblau unter verschiedenen Verhältnissen von Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Konzentration und Frequenz des überlagerten Wechselstroms auf die Kapazität der Quecksilbertropfelektrode war Gegenstand der Untersuchung. Alle dem Methylenblau zuzuschreibenden Maxima bei verschiedenen p_H -Werten lassen sich interpretieren durch eine Reduktion des Methylenblau, wie die eingehende Untersuchung der Maxima zeigt. Der Konstanzbereich bei etwa 0,58 Volt und p_H 5,8 ist einer Desorption zuzuschreiben, die ein Begleitmaximum entwickelt, wenn Kaliumnitrat als indifferenten Elektrolyt verwendet wird. Das Maximum bei 1,35 Volt und p_H 12,3 wächst zunächst bei Steigerung der Konzentration und nimmt dann bei noch höheren Konzentrationen wieder ab. Die Gründe hierfür werden diskutiert. Der Frequenzeffekt zeigt an, daß die Reduktionsreaktionen ziemlich niedrig sind.

References

- 1) Proskurnin and Frumkin, Trans. Far. Soc. **31**, 110 (1935).
- 2) Grahame, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 301 (1946).
- 3) Doss and Kalyanasundaram, Proc. Ind. Acad. Sci. **35**, 27 (1952).
- 4) Breyer and Hacopian, Australian J. Scient. Res., s. A, **5**, 500 (1952).
- 5) (a) Doss and Gupta, Proc. Ind. Acad. Sci. **36**, 493 (1952); (b) Gupta, J. Sci. Ind. Res. **12B**, 84 (1953); (c) Gupta, Kolloid-Z **132**, 21 (1953); (d) Doss and Gupta, Bull. Centr. El. Res. Inst., **1**, No. 2, 9 (Karai-kudi 1954); (e) Gupta, Proc. Ind. Acad. Sci. **39**, 282 (1954); (f) Gupta, Kolloid-Z. **137**, 86 (1954); (g) Gupta, Kolloid-Z. **141**, 100 (1955); (h) Gupta, Kolloid-Z. **141**, 102 (1955); (i) Doss and Gupta, Sci. Culture **22**, 102 (1956).
- 6) International Critical Tables, Vol. 6, 337.
- 7) Gupta, unpublished.

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

The Influence of Ultrasonic Waves on the Viscosity of Ceric Hydroxide Sol

By Satya Prakash and Ashim Kumar Ghosh

With 3 figures and 4 tables

(Received February 22, 1958)

The changes in viscosity of ceric oxide sol due to various causes, such as ageing, exposure to β -, γ -, and X-rays have been observed by various workers.

Krutz and Van der Made (1) (1923) followed viscometrically the effect of ageing of the sol. They found that there is initially an increase in viscosity and then a decrease till the value of an aged sol is reached. The effect of radiations such as β - and γ -rays from radium and X-rays were studied by Fernau and Pauli (2) (1917) and Fairbrother (3) (1928) respectively. Actions of these rays are quite similar to the action of electrolytes. In all cases there is a rise in viscosity and then a decrease.

The present authors observed such an effect on the sol due to ultrasonic waves.

In our previous communication (4) on the influence of ultrasonic waves on several colloids was already mentioned that the ceric hydroxide sol sets to gel when exposed. Now we have studied this effect in detail.

Experimental

The experimental arrangement consists of a tank in which the transducer is immersed. The tank maintained at a constant temperature by circulation of water at some fixed temperature. The sol is taken in the jena glass vessel, which is clamped in the manner shown. The vessel can be moved up and down by moving the micrometer screw. By this arrangement the distance between

the crystal surface and the reaction vessel could be varied very accurately, if necessary. However, in our experiments, the distance was kept fixed, only slight adjustment being made by rotating the screw to get a good fountain. The volume of the sol introduced each time was 30 ml. The ultrasonic waves were obtained from the Mullard's high frequency generator using a barium titanate transducer having a frequency of 1 Mc/s and output of 225 watts per sq. cm.

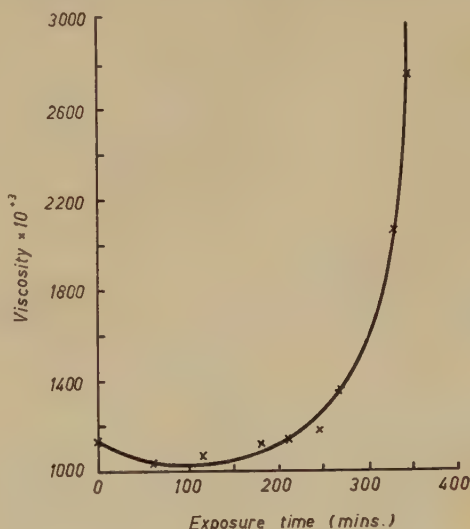


Fig. 2. Vide text

Ceric hydroxide sol was prepared by dialysing a 10 per cent solution of ceric ammonium nitrate for about a month. The sol contained 6.15 gm of CeO_2 per litre.

We exposed the sol for about six hours. At short intervals the changes in conductivity, hydrogen ion concentration and viscosity were noted by taking out the contents of the reaction vessel (Table 1). In the second set of the experiment, four samples of the sol were exposed for 2, 3, 3½ and 4 hours respectively and

Table 1
Temperature 25°C

Exposure mins.	Specific conductivity $\times 10^3$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	pH	Viscosity
0	0.85	3.8	1.128
60	1.17	3.7	1.035
120	1.35	3.6	1.079
180	1.22	3.7	1.098
210	1.34	3.9	1.128
240	1.40	4.0	1.195
270	1.47	4.1	1.335
300	1.53	4.2	1.579
330	1.59	4.3	2.025
345	1.71	4.4	2.746
355	...	...	gel

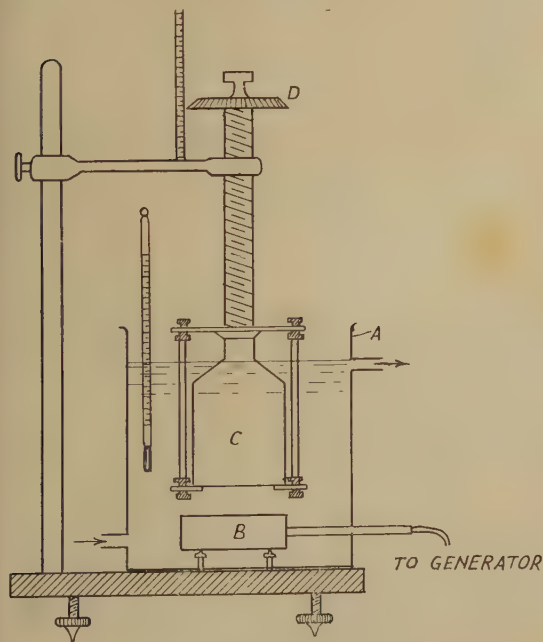


Fig. 1. Vide text

the viscosity was measured immediately after the ultrasonic waves had ceased to pass. The sample, exposed for 2 hours, needed the time of 21 hours for gelation after exposition.

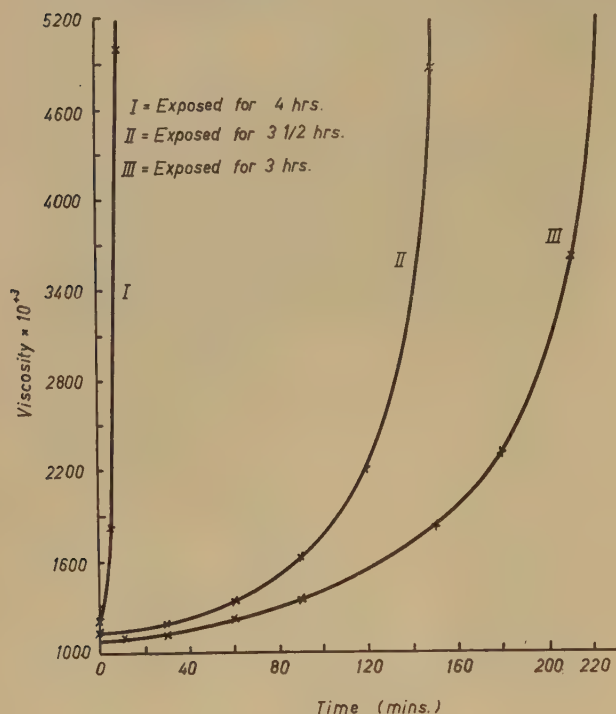


Fig. 3. Vide text

It was further observed that the colour of the ceric hydroxide sol showed a deepening during exposure, the light yellow colour becoming deep yellow. Table 2 shows qualitatively the changes in optical density due to change of colour as the exposure time was increased. The measurement was made with the help of Klett-Summerson photo-electric colorimeter using filter No. 40 (380–430 $m\mu$).

Table 2

Exposure	Optical density	Colour (visual)
0 hr.	0.478	Light yellow
1 hr.	0.548	Yellow
2 hrs.	0.688	Deep yellow
3 hrs.	0.880	Golden yellow

To find out the extent to which the formation of hydrogen peroxide under ultrasonic waves is responsible for the changes recorded, we carried out the following experiments. A constant volume of distilled water (30 ml) was exposed to these waves for different lengths of time and after each exposure the hydrogen peroxide formed was estimated by adding potassium iodide and titrating the liberated iodine against a standard hypo solution (Table 3). This gives an idea of the range of the hydrogen peroxide that is likely to be formed under our experimental conditions.

The action of hydrogen peroxide added from outside on ceric hydroxide sol was then investigated and it was found that such concentrations of hydrogen peroxide as are likely to be formed with our experimental conditions are insufficient to set the sol to a gel, though a considerably higher concentration of it may do so (Table 4).

Table 3

Exposure min.	Concentration of $H_2O_2 \times 10^3$ gm/l	Exposure min.	Concentration of $H_2O_2 \times 10^2$ gm/l
0	0	180	1.3985
60	0.4303	210	1.6674
90	0.6404	240	1.9902
120	1.0220	270	2.4205
150	1.2371	300	2.5281

Table 4

Temperature = $25^\circ C$
 1.441×10^{-3} gm of H_2O_2 + 20 ml Sol.
 Optical density = 0.640 (yellow)

Time min.	Specific conductivity $\times 10^{-3}$ ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$	pH	Viscosity
0	1.07	3.5	1.126
30	1.07	3.5	1.126
60	1.07	3.5	1.126
120	1.07	3.5	1.126
180	1.07	3.5	1.126
240	1.07	3.5	1.126

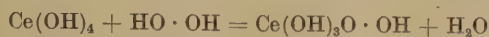
The same was observed with greater amounts of H_2O_2 (2.9×10^{-3} gm and 4.34×10^{-3} gm).

Discussion

From the foregoing results it is quite evident that the ultrasonic waves have simultaneously twofold action on the ceric hydroxide sol system, one on the colloidal particles and the other on the dispersion medium, i. e., water. The former action renders the sol unstable, producing an increase in viscosity, and the latter causes the production of hydrogen peroxide. The changes in electrical conductivity and viscosity observed cannot be entirely due to the production of hydrogen peroxide, for the quantity formed is so small, that it would account only for small changes in these physical characteristics. It is very likely that the hydrogen peroxide initially starts the changes which further proceed on under the action of ultrasonic waves. The slight drop observed in the initial stage is due to the thixotropic effect.

The deepening of colour, however, seems to be entirely due to hydrogen peroxide formed in the system. It is very likely that the hydrogen peroxide reacted with our ceric hydroxide sol. It has been observed by various workers that cerium salts both in lower and higher states furnish deep coloured compounds with hydrogen peroxide under various conditions. L. de Boisbaudran and P. T. Cleve assumed the formation of an orange red precipitate of hydrated cerium trioxide ($CeO_3 \cdot nH_2O$) in such cases.

L. Pissarjewsky gave the following mechanism for the formation of a peroxidized cerium compound.



In this connection one may also refer to the work of Schwarz and Giese, who have suggested that another reaction takes place simultaneously, though the speed of the reaction is very slow.



The authors are thankful to the Scientific Research Committee, Uttar Pradesh, for the award of a grant for this work.

Summary

The ultrasonic waves causes the ceric hydroxide sol to set to a gel. This change has been followed by measuring viscosity, conductivity and hydrogen ion concentration. It has been shown that the extent of hydrogen peroxide formed under the action of ultra-

sonic waves on water is not alone sufficient to explain for the increase in viscosity, nor at such concentrations it would set the sol to a gel.

Zusammenfassung

Ultraschall verursacht in Cerhydroxyd-Solen Gelierung. Diese Veränderung wurde durch Messen der Viskosität, Leitfähigkeit und der Wasserstoffkonzentration verfolgt. Es hat sich gezeigt, daß der Betrag an Wasserstoffperoxydbildung unter Einwirkung des Ultraschalles auf Wasser nicht allein ausreichend ist, den Anstieg in der Viskosität oder hinsichtlich der Konzentration zu erklären, um die Gelierung zu deuten.

References

- 1) Krutz and Van der Made, Rec. trav. Chim. **42**, 277 (1923).
- 2) Fernau and Pauli, Kolloid-Z. **20**, 20 (1917).
- 3) Fairbrother, Phil. Mag. (7) **6**, 385 (1928).
- 4) Prakash, S. and A. K. Ghosh, Kolloid-Z. **151**, 72-73 (1957).

From the Chemistry Department, University of Lucknow, Lucknow (India)

Studies in Inorganic Polyelectrolytes - Part II

Graham's Salt: Viscosity Behaviour of Aqueous Solutions and Effect of Addition of Salts on Viscosity

By A. C. Chatterji and Harihar Nath Bhargava

With 7 figures and 8 tables

(Received May 31, 1958)

Introduction

Polymers in general are known to increase the viscosity of solvents but the polyelectrolytes differ from the neutral polymers in that the magnitude of viscosity increment is enormously large. The classical studies of Krutz and co-workers (1) established the basic viscometric behaviour of flexible, ionized biocolloids nearly a decade back, i. e. the rapid increase in reduced viscosity with dilution and the lowering of viscosity by the addition of salts. Investigations carried out till now on many synthetic polyelectrolytes mentioned later in this paper, have confirmed and extended those observations.

Viscosity of the solutions of Graham's salt¹⁾ has been studied by van Wazer (2) and Strauss et al (3), but the effect of different ions of varying valency in neutralizing the electroviscous effect shown by this compound which is known to exhibit polyelectrolyte behaviour ideally (4), has not yet been studied in detail nor have the existing theories been tested for this particular substance. Therefore in the present paper such a study has been undertaken.

Methods and Materials

Preparation of the samples of Graham's salt and determination of their molecular weights have already been reported in the first of the present series of papers (5).

¹⁾ = Polyphosphate.

All the chemicals used in the present investigation were A. R. grade of B. D. H. except sodium bromide which was extra pure (Merck) and was recrystallised from conductivity water.

Relative viscosities of solutions were measured by means of an Ostwald viscometer having a flow time of 124 seconds with water. Densities were also taken into account and were measured by means of an Ostwald-Sprengel pycnometer. All measurements were done at $35 \pm 0.05^\circ\text{C}$ in a thermostat. Before taking any measurements the solutions of Graham's salt were kept for twenty-four hours for attaining stability, the reason has been given by Strauss (4) and supplemented by us (5).

Results

The values of reduced viscosity (η_{sp}/c , where $\eta_{sp} = \eta_s/\eta_0 - 1$, η_s and η_0 being the viscosities of the solution and the solvent respectively and c the concentration of the polymer in g./100 ml.) in pure water for ten samples of Graham's salt having weight-average molecular weights ranging from 3800 to 19100 are given in table 1. The corresponding curves for some of them have been given in figure 1 in order to present a comparative estimate.

The effect of addition of electrolytes has been studied in two ways: (i) by keeping the concentration of the polyelectrolyte constant and varying the concentration as well as the type of the added salt and, (ii) by varying the concentration of the polyelectrolyte itself and keeping that of the added salt constant. This was done at several concentrations of the added salt, and various salts were used.

In figures 2 and 3 the effect of potassium chloride and sodium bromide on one per cent solution of various samples of Graham's salt has been recorded graphically by plotting reduced viscosity against concentration of the added salt.

Then, Graham's salt of a particular molecular weight was taken and the effect of different electrolytes on its

Table 1

The Relation between Reduced Viscosity and Concentration for Various Samples of *Graham's Salt*

Sample No. Mol. Wt.*)	1 3800	17 5860	23 6500	2 8650	η_{sp}/c 37 9500	32 10500	51 13700	61 15200	62 17600	54 19100
Conc. c g./100 ml.										
0.10	...	...	...	...	0.560	...	0.936	1.094	1.30	...
0.25	0.120	0.220	0.263	0.380	0.442	0.480	0.662	0.785	0.885	0.941
0.50	0.110	0.176	0.212	0.307	0.342	0.368	0.503	0.587	0.667	0.732
0.75	0.100	...	...	...	...	...	0.432	0.497	0.569	...
1.00	0.092	0.148	0.166	0.230	0.267	0.293	0.384	0.445	0.510	0.555
1.50	0.084	0.129	...	0.206	0.231	0.260	0.329	0.375	0.429	0.463
2.00	0.077	0.121	0.136	0.184	0.210	0.228	0.295	0.337	0.383	0.414
2.50	0.075	0.112	...	0.169	...	...	...	...	...	...
3.00	0.068	0.108	0.118	0.160	0.183	...	0.265	0.289	0.329	0.354
4.00	0.066	0.100	0.107	0.150	0.166	...	0.230	0.260	0.296	...

*) Weight-average Molecular Weight.

Table 2

Comparative Study of the Effect of Addition of Electrolytes on the Reduced Viscosity of 1% *Graham's Salt* Solution (Sample No. 51, Weight-average Molecular Weight 13700, End-group Mol. Wt. 9170)

Conc. of added salt g. equiv./litre	Reduced Viscosity (η_{sp}/c) in									
	KCl	NaCl	NaBr	Na ₂ SO ₄	NaOH	NaAc	CuSO ₄	BeSO ₄	BaCl ₂	
0.0000	...	0.380	0.380	0.380	0.380	0.380	0.380	0.380	0.380	0.380
0.0025	...	...	...	...	...	...	0.351	0.351	0.328	
0.005	...	0.337	0.336	0.342	0.338	0.340	0.340	0.322	0.322	0.261
0.010	...	0.314	0.307	0.308	0.308	0.312	0.310	0.280	0.285	0.230
0.025	...	0.257	0.257	0.254	...	0.260	0.253	0.208	0.205	0.135
0.035	...	0.235	...	0.238	0.234	...	...	...	...	...
0.0375	...	...	...	...	...	...	0.188	0.186	0.097	
0.050	...	0.210	0.196	0.198	0.207	0.204	0.203	0.164	0.166	
0.075	...	0.178	0.176	0.174	...	...	0.175	...	...	
0.100	...	0.166	0.148	0.149	0.163	0.153	0.146	0.096	0.100	
0.150	...	0.152	0.126	0.130	...	0.132	0.128	...	...	
0.175	...	0.147	...	0.125	0.131	...	...	...	...	
0.200	...	0.138	...	0.108	0.110	0.124	0.110	0.071	0.074	
0.350	...	0.114	...	0.085	0.102	...	...	...	...	

Table 3

Reduced Viscosities of *Graham's Salt* (Sample No. 51) Solutions in Presence of Sodium Bromide

Conc. of <i>Graham's salt</i> g./100 ml	Conc. of NaBr g. equiv./l.	Reduced Viscosity (η_{sp}/c) in NaBr							
		0.005	0.01	0.02	0.035	0.05	0.175	0.35	0.50
0.100	...	...	0.350	...	0.238	...	...	...	...
0.125	...	0.464	...	0.292	...	...	...	...	...
0.25	...	0.464	0.368	0.287	0.238	0.189	0.128	0.078	0.073
0.50	...	0.412	0.342	0.283	0.236	0.194	0.124	0.080	0.071
0.75	...	...	0.327	...	0.235	0.195	...	...	...
1.00	...	0.342	0.310	0.268	0.237	0.199	0.125	0.085	0.070
1.50	...	0.301	0.280	0.249	0.235	...	0.126	0.084	0.074
2.00	...	0.278	0.258	0.237	0.230	...	0.130	0.082	0.074

Table 4

Reduced Viscosities of *Graham's Salt* (Sample 51) in Presence of Potassium Chloride

Conc. of <i>Graham's Salt</i> g./100 ml.	Conc. of KCl g. equiv./l.	Reduced Viscosity in KCl				
		0.008	0.016	0.035	0.175	0.350
0.05	...	0.375	0.260	...	...	...
0.10	...	0.390	0.290	0.247	...	...
0.25	...	0.393	0.312	0.245	0.150	0.118
0.50	...	0.351	0.298	0.244	0.146	0.122
0.75	...	...	...	0.243	0.147	0.121
1.00	...	0.314	0.283	0.235	0.147	0.119
1.50	...	0.284	0.260	...	...	...
2.00	...	0.266	0.246	...	...	...

Table 5
Reduced Viscosities of *Graham's Salt* (Sample 51) Solutions in Sodium Sulphate

Conc. of <i>Graham's Salt</i> g./100 ml.	Conc. of Na_2SO_4 g. equiv./l.	Reduced Viscosity in Na_2SO_4				
		0.01	0.02	0.035	0.175	0.35
0.05		0.340	0.272	...	...	...
0.10		0.350	0.295	0.246	...	...
0.25		0.361	0.289	0.244	0.127	0.104
0.50		0.344	0.288	0.244	0.130	0.104
0.75		0.325	...	0.235	0.126	0.104
1.00		0.309	0.268	0.238	0.129	0.102

Table 6
Reduced Viscosities of *Graham's Salt* (Sample 51) Solutions in Copper Sulphate

Conc. of <i>Graham's Salt</i> g./100 ml.	Conc. of CuSO_4 g. equiv./l.	Reduced Viscosity in CuSO_4				
		0.0025	0.005	0.010	0.025	0.050
0.05		0.480	0.110	...	...	...
0.10		0.498	0.320	0.157	0.080	...
0.25		0.460	0.357	0.299	0.118	0.076
0.50		0.428	0.354	0.287	0.193	0.107
0.75		...	0.335	...	0.216	0.143
1.00		0.343	0.314	0.279	0.210	0.165

reduced viscosity was studied. The results are given in table 2 with a sample of molecular weight 13700 (Sample No. 51). In the presence of highly acidic salts like beryllium sulphate the solutions were found to get hydrolyzed so quickly that the flow times decreased while taking measurements of viscosities in the viscometer. Extrapolation to zero time addition of BeSO_4 was therefore done in order to evaluate the correct

values of viscosity. No quick hydrolysis of *Graham's salt* was however observed in the case of copper sulphate which also gives acidic solutions due to its own hydrolysis though to a lesser degree than BeSO_4 . Effect of addition of hydrochloric acid could not be observed since the viscosities decreased too rapidly to give accurate values even after extrapolation to zero time. No hydrolysis of *Graham's salt* was observed in alkaline medium — neither in presence of sodium hydroxide nor sodium acetate. In the case of BaCl_2 precipitate occurs at a concentration of nearly 0.05 N of BaCl_2 . Viscosities therefore were measured for only upto a concentration of 0.0375 N.

Reduced viscosities of *Graham's salt* solutions in presence of sodium bromide, potassium chloride, sodium sulphate and copper sulphate at constant concentration, were also measured. The measurements were done at several concentrations of the added salt. The results are given in tables 3, 4, 5 and 6. The corresponding curves for sodium dromide and copper sulphate are given in figures 4 and 5.

Discussion

1. Viscosity of Aqueous Solutions

Characteristic η_{sp}/c vs. c curves indicating polyelectrolyte character of *Graham's salt* are shown in figure 1. Such types of curves, showing a sharp curvature at low concentrations, have been obtained for both naturally occurring polyelectrolytes as well as synthetic ones.

They have been found for example, for agar (1), gum arabic (6), soluble starch (6), sodium thymus nucleate (7), sodium yeast nucleate (8), gelatin (9), pneumococcus polysaccharide type III (10), sodium salt of desoxyribonucleic acid (11), gum arabic (12), polyglucosamine hydrochloride (13), gum agar (14), sodium carboxymethyl cellulose (15), sodium polyacrylate (16), 17), pectinic acid (18, 19), polyvinylpyridinium derivatives (20, 21), *n*-butyl bromide addition compounds of 4-vinyl pyridine styrene copolymers (22), polystyrene sulphonate (23), hyaluronic acid (24), polymethacrylic acid (25), and poly- ϵ -capromide in formic acid (26).

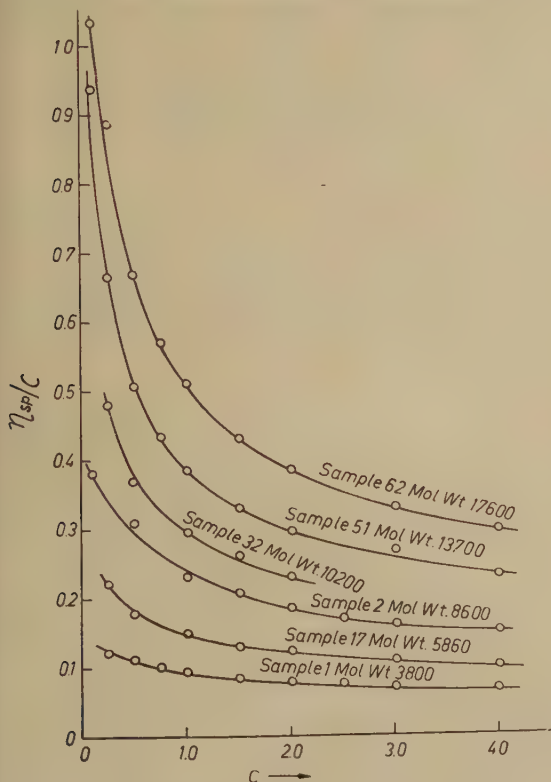


Fig. 1. Relation between η_{sp}/c and c for various samples of *Graham's salt*

Such a behaviour has recently been seen for several hitherto uninvestigated gums (27) in our laboratories also.

The curves for *Graham's salt* appear to be molecular weight dependent, those for higher molecular weight samples showing a steeper rise in viscosity at low concentrations. Such a behaviour has also been noted by *Schaeffgen* and *Trivisonno* (26) in the case of poly- ϵ -capromide in formic acid. According to them, the degree of ionization is not very sensitive to small changes in molecular weight, and for this reason, in dilute solutions the factor influencing viscosity is the volume which will be relatively large in the case of larger molecules.

Several attempts have been made in the past to explain the characteristic behaviour of polyelectrolytes in showing highly curved viscosity curves. Such explanations as disaggregation upon increased hydration and the classical electroviscous effect of *Smoluchowski* (28), have been ruled out after quantitative considerations. The electroviscous effect takes into account only the presence of electrical charges on the polymer and its ion atmosphere in solution without giving any consideration to such important secondary effects as the changes of size, shape and state of aggregation. The usefulness of this theory and the "swarm theory" of *Staudinger* in which degree of association of polyions is given importance has been discussed quite at length by *Markowitz* and *Kimball* (17) while describing the polyelectrolyte properties of polyacrylic acid.

The viscosity behaviour of polyelectrolytes has been most satisfactorily explained by the *Folding-Chain Theory* originally propounded by *Katchalsky* and *Spitnik* (29), *Kuhn*, *Künzle* and *Katchalsky* (30), *Fuoss* and others (20, 21, 22), and *Hermans* and *Overbeek* (21), mentioned by *Doty* and *Ehrlich* (32), *Young* and *Jones* (33), *Fuoss* and *Fuoss* (34), and *Katchalsky* (34) while reviewing polyelectrolytes and elaborated by *Markowitz* and *Kimball* (17), *Fuoss* and others (35, 36), *Basu* (11), *Basu* and *Das Gupta* (15), and several other workers while dealing with the viscometric behaviour of polyelectrolytes. The theory assumes a flexible, chain-like configuration for polyelectrolytes. At lower concentrations the charge on the polymer units is high due to a higher degree of ionization. There is a consequent repulsion between the units and therefore an uncoiling, or extension, of the polymer chain which evidently should be highly coiled at higher polymer concentrations. The increase in

reduced viscosity is due to the uncoiling of the polymer chain.

It will be of interest to mention here the theory of electroviscous effect in polymer solutions developed by *Hermans* and *Overbeek* (31). In this theory they have tried to combine the *Smoluchowski's* electroviscous effect with the folding-chain theory of *Kuhn* et al. (30) and the well-known *Debye-Hückel* interionic attraction theory. That the ionic strength principle of *Debye-Hückel* is no more applicable to polyelectrolytes has been shown by *Markowitz* and *Kimball* (17) and *Schneider* and *Doty* (38). Our experiments, to be discussed later, appear to confirm the ideas of these authors.

From table 1 we could observe another important thing. If we plot reduced viscosities at a particular concentration of *Graham's salt* against molecular weight we get a straight line. This has been seen in the concentration range between 0.25% and 4.00%. It is therefore possible to suggest a relationship of the form:

$$M = (\eta_{sp}/c) k + l \quad [1]$$

where k and l are constants depending on the concentration of *Graham's salt*. However, as will be seen later, this relationship does not exist at "infinite dilution" when $\eta_{sp}/c = [\eta]$ (intrinsic viscosity) which is proportional to the square of molecular weight.

Fuoss and *Strauss* (20, 21, 39) proposed the following relationship between reduced viscosity and concentration,

$$z = (\eta_{sp}/c) = A/(1 + Bc^{1/2}) + D \quad [2]$$

where A , B , and D are constants obtainable from the data. The constant A was found to depend on the size of the polyelectrolyte and B was found to be a measure of electrostatic interaction. In cases where $z \gg D$, the equation [2] reduces to

$$z = A/(1 + Bc^{1/2}) \quad [3]$$

and a plot of $1/z$ versus $c^{1/2}$ should give a straight line. These equations have been tested by *Fuoss* and others for many polyvinylpyridine derivatives (20, 21, 36, 37, 39), by *Oth* and *Doty* (25) for polymethacrylic acid, by *Basu* and *Das Gupta* (15) for carboxymethyl cellulose and data for a polysaccharide (10, 21) have also been found to conform to it. In cases where the equation [3] is applicable the reciprocal of the intercept given by a plot of $1/z$ vs. $c^{1/2}$ should give the value of intrinsic viscosity, $[\eta]$, which in turn is equal to A . For nylon samples in formic acid which showed polyelectrolyte behaviour *Schaeffgen* (40) found

Table 7

The Relation between $1/z$ and $c^{1/2}$ for various Samples of *Graham's* Salt and the Values of A
(M = Weight-average Molecular Weight)

c g./100 ml.	$c^{1/2}$	Sample M $M^2 \cdot 10^{-7}$	1 3800	17 5860	23 6500	2 8650	$1/z$ 37 9500	32 10500	51 13700	61 15200	62 17600	54 19100
0.10	0.316	...	...	...	2.96	...	1.79	...	1.07	0.91	0.77	...
0.25	0.500	...	8.33	4.55	3.80	2.63	2.26	2.08	1.51	1.27	1.13	1.06
0.50	0.707	...	9.09	5.67	4.72	3.26	2.92	2.71	1.98	1.70	1.50	1.37
0.75	0.866	...	10.00	...	...	...	...	...	2.32	2.01	1.76	...
1.00	1.000	...	10.87	6.74	6.02	4.34	3.75	3.41	2.60	2.25	1.96	1.80
1.50	1.225	...	11.90	7.75	...	4.85	4.33	3.85	3.04	2.67	2.33	2.16
2.00	1.414	...	12.99	8.26	7.35	5.42	4.76	4.39	3.39	2.97	2.58	2.42
3.00	1.732	...	14.71	9.26	8.48	6.25	5.53	...	3.77	3.46	3.04	...
4.00	2.00	...	15.15	10.32	9.35	6.67	6.02	...	4.34	3.84	3.38	...
		$(1/z)_{c=0}$	5.80	2.90	2.20	1.25	1.10	1.00	0.55	0.45	0.325	0.25
		$(z)_{c=0}$	0.17	0.35	0.45	0.80	0.91	1.00	1.81	2.22	3.08	4.00

that the values of A were proportional to the square of molecular weights and for two samples of polyvinyl pyridinium bromide *Fuoss* (20, 21) found that the two values of A were in the ratio of the squares of their molecular weights. These results, giving an idea of the size of polyions at infinite dilution, have been interpreted as showing that the configuration of polyelectrolyte at infinite dilutions is an extended rod.

The behaviour of *Graham's* salt solutions has been found to conform remarkably to the equation [3] and a plot of A versus M^2

is also linear. In table 4 have been given the values of $1/z$ and $c^{1/2}$ for various samples of *Graham's* salt and in figure 6 the corresponding straight-line curves for some of them have been given.

Effect of Addition of Electrolytes

In figures 2 and 3 are given curves for many samples of *Graham's* salt showing the effect of monovalent salts, sodium bromide and potassium chloride on reduced viscosity of 1% solutions. It is observed in each case that addition of small amounts of the

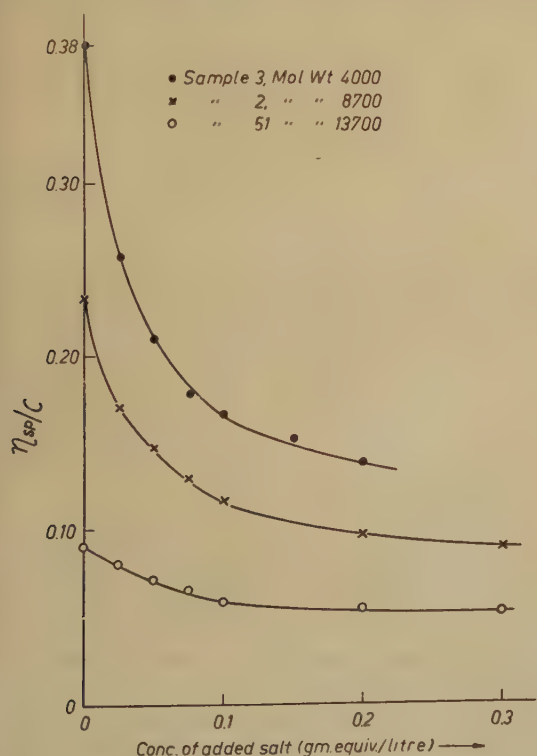


Fig. 2. Effect of addition of KCl on 1% solution of *Graham's* salt

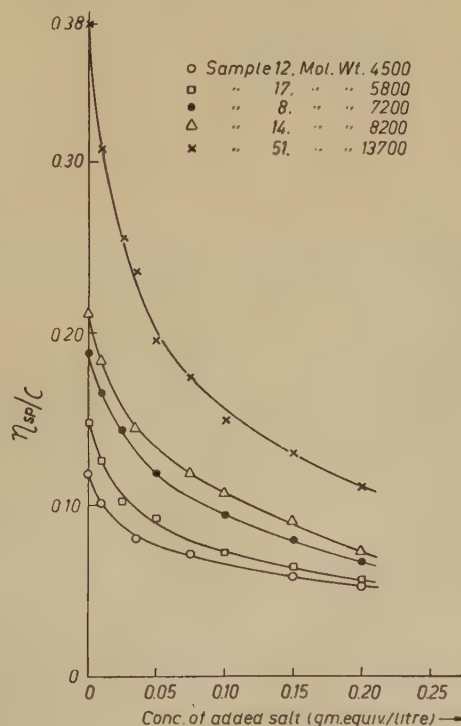


Fig. 3. Effect of NaBr on 1% solution of *Graham's* salt

electrolytes decreases the reduced viscosity to a very large extent and after a certain amount of addition further addition decreases it only slightly. Another remarkable feature is the molecular weight dependence of these curves obtained by plotting reduced viscosity against concentration of the added electrolyte. In the case of higher molecular weight samples the decrease is sharper than that for lower ones.

Kruyt and others observed long ago that certain solutions of negative colloids of

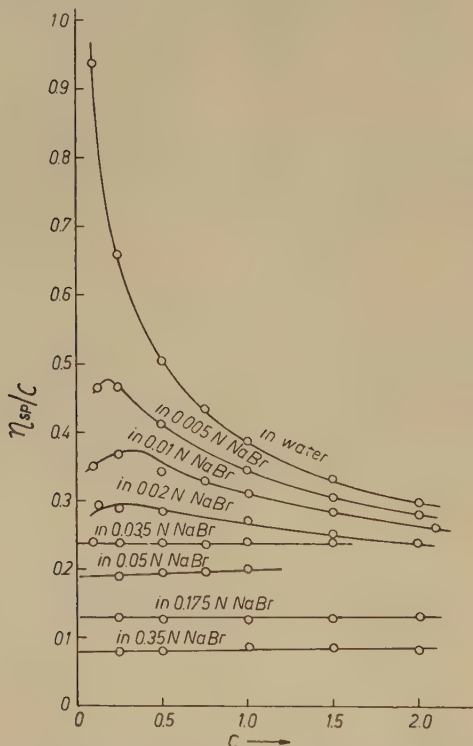


Fig. 4. Effect of concentration of NaBr on η_{sp}/c - c curves of *Graham's salt* (Sample 51, Wt.-Av. Mol.Wt. 13700)

lyophilic nature like agar (1, 41) and gum arabic (42) showed a very high viscosity which could be lowered greatly by the addition of electrolytes. Similar phenomenon was observed with sodium thymus nucleate (7) and sodium yeast nucleate (8) also. All these compounds are macromolecules with electrolytic character. The authors explained the high viscosity as being due to the presence of electric charge of the kinetic units termed as the "electroviscous effect" of *Smoluchowski*. The addition of salts only neutralized the electroviscous effect and thus the viscosity was lowered. *Briggs* (43) has recently given another quantitative account of the electroviscous effect.

It has however been said that the observed

changes are much larger than can be accounted for by this theory which assumes rigid particles with surrounding double layer. And it is here that the modern explanation suggested by *Aten Jr.* (44) in his study of electroviscous effect in the case of sodium polymethacrylate solutions and by *Markowitz* and *Kimball* (17) in the case of polyacrylic acid, comes to the fore. The explanation is once again based on the folding-chain theory already mentioned. In a negatively charged polyelectrolyte like *Gra-*

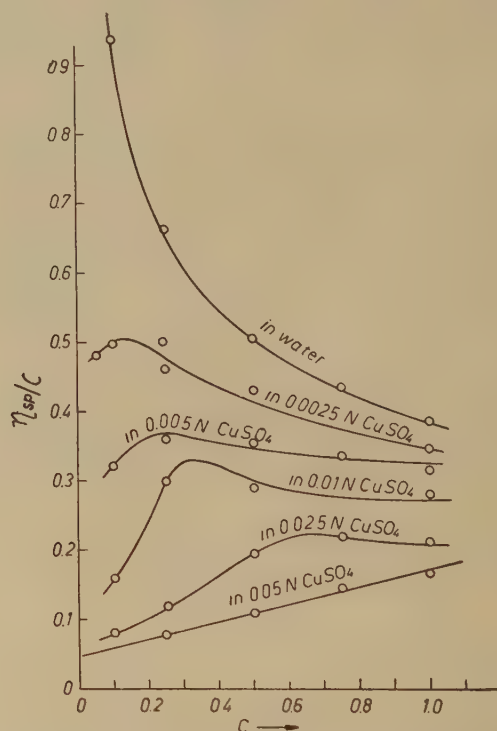


Fig. 5. Effect of concentration of CuSO_4 on η_{sp}/c - c curves of *Graham's salt* (Sample 51, Mol.Wt. 13700)

ham's salt, having a chain-like configuration, there will be negative charges at regular intervals. The molecule will therefore remain stretched due to the mutual repulsion of the charges. Addition of cations destroys the charge and causes the chain to coil up.

According to this theory the efficiency of different salts in lowering the viscosity should increase with the charge of the positive ions, the charge of the anions remaining without influence. As shown in table 2, divalent salts like BeSO_4 and CuSO_4 do decrease the viscosity to a much greater extent than the monovalent ones and also the anions are without influence. Ionic strength and p_H also seem to have no effect at all, since in the case of monovalent

electrolytes, sodium hydroxide and sodium acetate have very nearly the same influence as any other neutral monovalent salt and the action of Na_2SO_4 is comparable to the action of other monovalent electrolytes at the same equivalent concentration and not to the action of divalent salts at the same ionic strength. Copper sulphate and beryllium sulphate undergo hydrolysis in solution and give highly acidic solution of different pH . But despite the difference in pH the

ratios of added monovalent electrolytes. It is only upto a concentration of 0.075 N that the results are comparable and the decrease in viscosity is the same in all the cases.

It was interesting to observe the influence of electrolytes on dilute as well as concentrated Graham's salt solutions. From table 3 this can be seen if we peruse the results horizontally. It is clear that the fall in reduced viscosity is smaller the higher the polyelectrolyte concentration. Similar pheno-

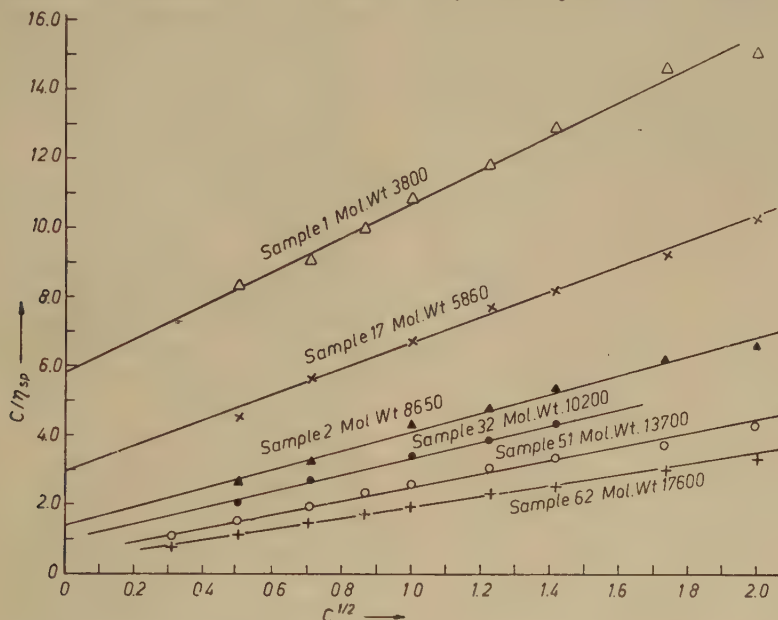


Fig. 6. The Relations between c/η_{sp} and $c^{1/2}$ for various samples of Graham's salt

effect is comparable. Only in the case of barium chloride which causes precipitation at a concentration of ca. 0.05 N, the decrease is larger. This may be ascribed to the formation of nuclei prior to the visual appearance of any precipitate. However it would be worthwhile mentioning here that Graham's salt has a great tendency of forming complexes with divalent salts and under such circumstances we cannot be very sure of our results. Dhar and Mehrotra (45) as well as Van Wazer and Campanella (46) have reported several complexes formed by Graham's salt. The behaviour is under study in our laboratories also and several interesting results have already been obtained by measurements of viscosity, conductivity and pH (47). There are definite indications of complex formation in the case of lead.

Another notable feature that can be seen from the table is the fact that in the case of KCl and Na_2SO_4 large deviations are seen if we compare the results at higher concentra-

menon was observed by Bungenberg de Jong (48) in gum arabic sol. Such a result is expected on the basis of Fuoss' model. The polyelectrolyte chain is less stretched at higher concentrations and more stretched at lower ones. Consequently, the reduced viscosity shows a greater fall at lower concentrations. It is thus found that coiling up of the chain has, in principle, the same result as the addition of electrolyte at constant polyelectrolyte concentration.

Since the addition of salts decreases the viscosity to a large extent and the decrease is still greater if the concentration of the polymer is low, it is expected that on increasing the ionic strength of the solvent the steep rise in reduced viscosity seen in the η_{sp}/c vs. c curves should vanish. In tables 3-6 the behaviour of Graham's salt with respect to the addition of NaBr, KCl, Na_2SO_4 , and CuSO_4 has been shown. Curves have been shown for two cases, NaBr and CuSO_4 (figs. 4 and 5). Similar curves can

of course be obtained by plotting the data given in tables 4 and 5. In each case a maximum has been found to occur at quite low concentrations of the polyelectrolyte when the concentration of the added salt is not too high. As the concentration of the added salt is increased the maximum moves forward and flattens and finally disappears. Such a behaviour has been noted for a number of polyelectrolytes (1, 11–15, 17, 18, 20–24, 26, 36, 37).

The maxima in the curves appear at a place where stoichiometric concentration of the added salt is nearly of the same order of magnitude as that of the polyelectrolyte in solution. From the point where the maximum

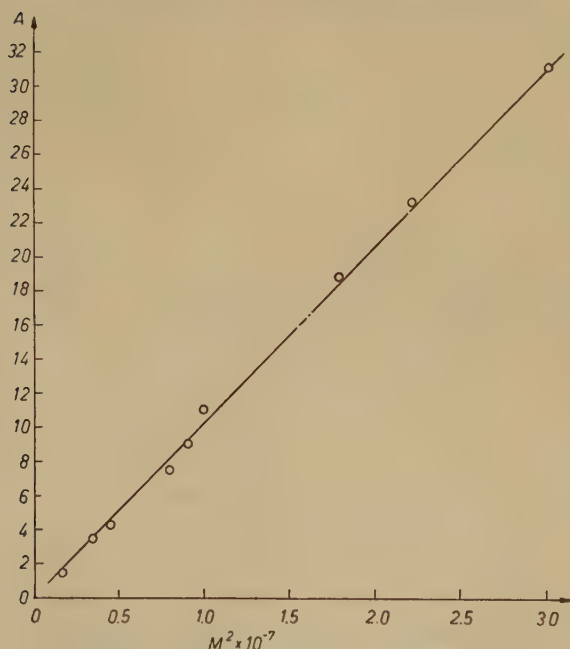


Fig. 7. Relation between M^2 and A (Intrinsic Viscosity in Water)

lies if we go towards higher polyelectrolyte concentrations we find it to be in excess of the added salt and the behaviour is characteristic of polyelectrolytes. If however we move towards lower concentrations the added salt will be found in excess and the behaviour is similar to that shown by neutral polymers. The curve tends towards a limit considerably less than A . This limit corresponds to a polyelectrolyte in a finite concentration of the counter-ions and hence to a curled up configuration.

The linear curves obtained when a swamping excess of electrolyte has been added, only go to show that the counter-ions are present in large excess at all concentrations of the

polyelectrolyte and the negative charge of the polyanions is completely compensated.

Let us now consider the diminution of A , the intrinsic viscosity without added electrolyte. Since the intrinsic viscosity is a measure of the volume of the polymer (49) we can say that hydrodynamic volume is compressed enormously by the addition of an electrolyte. Fuoss and Strauss (21) attribute it to the mass-action effect. In the case of Graham's salt if we add Sodium ions it will increase the free cation concentration and more and more polyanions will get associated with sodium ions. Such an association will of course mean diminution of intramolecular Coulomb repulsion resulting in a coiling up of the macromolecule.

As pointed out by Basu and Das Gupta (15), ionic strength of the added salt may also be a factor besides the mass-action effect since while studying the effect of certain bivalent salts e. g. $MgSO_4$, on carboxymethyl cellulose they observed a shift in maxima when their positions were compared with those obtained with the monovalent salts at the same equivalent concentrations. We have obtained a similar shift in the case of $CuSO_4$ (fig. 5) but not in the case of Na_2SO_4 at the same ionic strength. Basu and Das Gupta (15) also observed the same thing. Once again it is found that ionic strength principle no longer holds good in the case of polyelectrolytes (17, 38). According to Markowitz and Kimball (17) the dependence of the viscosity of a polyelectrolyte only on the charge and concentration of counterions can be understood in terms of high potential on the polyion. In a negatively charged polyelectrolyte like Graham's salt, in regions of high negative potential, there will be few small negative ions. Almost all the small ions near the polyions will be positive ions and therefore it will be those which will determine the electrical environment around the poly-ion and therefore the properties of Graham's salt.

We have already mentioned the decrease in intrinsic viscosity by the addition of electrolytes. It is interesting to see if p_H has any influence on intrinsic viscosity and also to compare the intrinsic viscosities obtained in the solutions of monovalent salts with those obtained in divalent ones at the same equivalent concentration. In table 7 complete data have been presented for the intrinsic viscosities in 0.05 N solutions of NaBr, NaOH, $CuSO_4$ and $BeSO_4$. Sample No. 51 having a weight-average molecular weight of 13700 was used.

Table 8

Intrinsic Viscosity of Graham's salt (Sample 51) in 0.05 N solutions of various Salts

Conc. of Graham's salt g./100 ml.	[η] in			
	NaBr	NaOH	BeSO ₄	CuSO ₄
1.00	0.199	0.205	0.167	0.165
0.75	0.195	0.202	0.148	0.143
0.50	0.194	0.195	0.112	0.107
0.25	0.189	0.190	0.080	0.076
Intrinsic Viscosity	0.188	0.185	0.050	0.049

It is thus observed that p_H has hardly any influence on intrinsic viscosity and divalent salts reduce it very greatly. *Schneider and Doty* (37) ascribe this enormous decrease in intrinsic viscosity to one of the following two factors: (a) more effective shielding of polyion charges (already mentioned by us) and (b) the contracting effects of chelation.

It is interesting to note that the behaviour of polyelectrolytes shown after the addition of a swamping excess of electrolyte indicates the possibility of stabilisation of polyion size. Since by such a means a polyelectrolyte can be made to behave as neutral polymer, the methods used for characterising neutral polymers can be applied in the case of polyelectrolytes too. There is a definite evidence from light-scattering for such a stabilisation of polyion size about a protein molecule (49) and pioneer work of *Strauss and Wineman* (4) on light-scattering of Graham's salt has resulted in its molecular weight determination by the simple method of measuring intrinsic viscosity in 0.035 N NaBr.

Acknowledgement

One of us (H.N.B.) is grateful to the Government of India for the award of Research Training Scholarship, during the tenure of which the above investigations were carried out.

Abstract

Viscosity behaviour of several samples of Graham's salt with varying molecular weight has been studied. Reduced viscosity (η_{sp}/c) versus concentration curves were found to be characteristic of polyelectrolytes. They are dependent on the molecular weight and can be reduced to straight lines by plotting the reciprocal of the reduced viscosity against the square root of concentration. The intrinsic viscosities obtained by extrapolation were found to be proportional to the square of molecular weights. The value of reduced viscosity at any particular concentration in the concentration range between 0.25% and 4.0% was linearly related to the molecular weight.

Reduced viscosities were found to decrease considerably on addition of electrolytes. Reduced viscosity versus added salt concentration curves were remarkably molecular weight dependent. The p_H of the medium

seemed to have no effect at all. Divalent salts reduce the viscosity to a much greater extent than monovalent ones. By keeping the concentration of the added salt constant and varying that of Graham's salt, curves showing hump which disappeared at higher concentration of the added salt, were obtained. In the action of electrolytes the more important factor is the valency of cation rather than the ionic strength of the medium.

Most observations confirm the already well-established *Folding-Chain Theory* of polyelectrolytes developed by *Katchalsky, Fuoss* and others.

Zusammenfassung

Das Viskositätsverhalten verschiedener Proben von *Grahamsalz* mit variierendem Molekulargewicht wurde untersucht. Die reduzierte Viskosität (η_{sp}/c) gegen die Konzentration aufgetragen, ist charakteristisch für Elektrolyte. Die Kurven sind molekulargewichtsabhängig und können zu einer Geraden reduziert werden, wenn man den Reziprokwert der reduzierten Viskosität gegen die Quadratwurzel der Konzentration aufträgt. Die Intrinsic-Viskosität, durch Extrapolation erhalten, ist dem Quadrat des Molekulargewichts proportional. Der Wert der reduzierten Viskosität für jede Konzentration im Bereich 0,25 bis 4% ist linear im Molekulargewicht.

Die reduzierten Viskositäten sinken beträchtlich bei Zufügung von Elektrolyten. Trägt man sie gegen die Konzentration des zugeführten Salzes auf, so sind die Proben stark molekulargewichtsabhängig. Der p_H -Wert des Mediums scheint überhaupt keinen Effekt zu verursachen. Zweiwertige Salze reduzieren die Viskosität viel stärker als einwertige. Hält man die Konzentration des zugefügten Salzes konstant und verändert die des *Grahamsalzes*, so zeigt sich ein Buckel, der bei höheren Konzentrationen von zugefügtem Salz verschwindet. Für die Wirkung des Elektrolyten ist der wichtigere Faktor eher die Valenz des Kations als die Ionenstärke des Mediums.

Die meisten Beobachtungen bestätigen die schon wohlbekannte Kettenfaltungstheorie für Polyelektrolyte, die *Katchalsky, Fuoss* u. a. entwickelt haben.

References

- 1) *Krulyt, H. R.*, Colloid Science, vol. II (Amsterdam 1949); *J. T. G. Overbeek* and *Bungenberg de Jong*, p. 184.
- 2) *Van Wazer, J. R.*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 906 (1950).
- 3) *Strauss, U. P.* and *E. H. Smith*, *ibid.* **75**, 6186 (1953).
- 4) *Strauss, U. P.* and *P. L. Wineman*, *ibid.* **75**, 3935 (1953).
- 5) *Chatterji, A. C.* and *H. N. Bhargava*, J. Polymer Sci. (in press).
- 6) *Krulyt, H. R.* and *K. C. Winkler*, Kolloid-Beih. **32**, 374 (1931).
- 7) *Bungenberg de Jong, H. G.* and *O. S. Gwan*, *ibid.* **31**, 89 (1930).
- 8) *Bungenberg de Jong, H. G.* and *N. F. de Vries*, Rec. trav. chim., **49**, 658 (1930).
- 9) *Bungenberg de Jong, H. G.*, *H. R. Krulyt* and *J. Lens*, Kolloid-Beih. **36**, 429 (1932).
- 10) *Heidelberger, H.* and *F. E. Kendall*, J. Biol. Chem. **95**, 127 (1932).
- 11) *Basu, S.*, Nature **168**, 341 (1951).
- 12) *Basu, S.* and *P. C. Das Gupta* and *A. K. Sircar*, J. Colloid Sci. **6**, 539 (1951).
- 13) *Basu, S.* and *P. C. Das Gupta*, *ibid.* **8**, 355 (1953).
- 14) *Basu, S.* and *A. K. Sircar*, *ibid.* **9**, 575 (1954).
- 15) *Basu, S.* and *P. C. Das Gupta*, *ibid.* **7**, 53, (1952).
- 16) *Kern, W.*, Z. phys. Chem. (A) **181**, 283 (1938).

- 17) Markowitz, H. and G. E. Kimball, J. Colloid Sci. **5**, 115 (1950).
- 18) Pals, D. T. F. and J. J. Hermans, J. Polymer Sci. **3**, 897 (1948).
- 19) Pals, D. T. F. and J. J. Hermans, Rec. trav. chim. **71**, 433, 458 (1952).
- 20) Fuoss, R. M., Science **108**, 545 (1948); Disc. Faraday Soc. **11**, 125 (1951).
- 21) Fuoss, R. M. and U. P. Strauss, J. Polymer Sci. **3**, 246, 602 (1948); R. M. Fuoss, *ibid.* **3**, 603 (1948), correction, *ibid.* **4**, 96 (1949).
- 22) Fuoss, R. M. and G. I. Cathers, *ibid.* **4**, 97 (1949).
- 23) Signer, R. and A. Demagistri, J. chim. phys. **47**, 704 (1950).
- 24) Balazs, E. A. and T. C. Laurent, J. Polymer Sci. **6**, 665 (1951).
- 25) Oth, A. and P. Doty, J. Phys. Chem. **56**, 43 (1952).
- 26) Schaeffgen, J. R. and C. F. Trivisonno, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4580 (1951); *ibid.* **74**, 2715 (1952).
- 27) Chatterji, A. C. and V. K. Kulshreshtha (Unpublished results).
- 28) Von Smoluchowski, M., Kolloid-Z. **18**, 190 (1916).
- 29) Katchalsky, A. and Pnina Spitnik, J. Polymer Sci. **2**, 432 (1947).
- 30) Kuhn, W., O. Künzle and A. Katchalsky, Helv. chim. acta **31**, 1994 (1948).
- 31) Hermans, J. J. and J. T. G. Overbeek, Rec. trav. chim. **67**, 761 (1948); Bull. Soc. Chim. Belges **57**, 154 (1948).
- 32) Doty, P. and G. Ehrlich, Ann. Rev. Phys. Chem. **3**, 81 (1952).
- 33) Young, T. F. and A. C. Jones, *ibid.* **3**, 294 (1952).
- 34) Fuoss, R. M. and A. S. Fuoss, *ibid.* **4**, 64 (1953).
- 35) Katchalsky, A., J. Polymer Sci. **12**, 159 (1954).
- 36) Fuoss, R. M. and W. N. Macley, *ibid.* **6**, 305 (1951).
- 37) Fuoss, R. M. and D. Edelson, *ibid.* **6**, 523 (1951).
- 38) Schneider, N. S. and P. Doty, J. Phys. Chem. **58**, 762 (1954).
- 39) Fuoss, R. M. and U. P. Strauss, Ann. N. Y. Acad. Sci. **51**, 836 (1949).
- 40) Schaeffgen, J. R., Amer. Chem. Soc. (Chicago Meeting) 1950.
- 41) Kruyt, H. R. and H. G. Bungenberg de Jong, Kolloid-Beih. **37**, 1 (1928).
- 42) Kruyt, H. R. and H. J. C. Tendeloo, *ibid.* **29**, 396 (1929).
- 43) Briggs, D. R., J. Phys. Chem. **45**, 866, 943 (1941); *ibid.* **48**, 1 (1944).
- 44) Aten, A. H. W. Jr., J. Chem. Phys. **16**, 636 (1948).
- 45) Dhar, N. R. and R. C. Mehrotra, Proc. National Inst. Sci. India **16**, 59 (1950).
- 46) Van Wazer, J. R., and D. A. Campanella, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 655 (1950).
- 47) Chatterji, A. C. and R. M. Bhatnager (Unpublished Results).
- 48) Bungenberg de Jong, H. G., H. R. Kruyt and J. Lens, Kolloid-Beih. **37**, 395 (1933).
- 49) Debye, P., J. Chem. Phys. **14**, 636 (1946).
- 50) Steiner, R. F. and P. Doty, *ibid.* **20**, 85 (1952).

From the Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo (Japan)

Notes on Torsional Oscillation Method for Measuring the Rheological Properties of Polymer Films and Coatings

By Yukihiko Inoue and Yonosuke Kobatake

With 6 figures and 1 table

(Received June 27, 1957)

Introduction

Although the free torsional oscillation method is frequently used for measuring the rheological properties of polymer films, it must be remembered that the torsional rigidity of a film specimen is not independent of the tensile stress caused by an attached inertia bar nor of the geometrical dimensions of the specimen. Therefore, in experiments, it is generally believed necessary to decrease the load as small as possible and to keep the thickness to the width ratio of the specimen constant (1). Nevertheless, for a softer film with a rigidity modulus of the order 10^8 dynes/cm² or less, even a few grams of tensile force which is necessary to suspend the inertia bar and straightening the warp of specimen, enhance the torsional resistance appreciably. It is very expedient, if we can evaluate correctly the rigidity modulus and viscosity coefficient from the experimental

data obtained without regard to the geometrical dimensions of the specimen nor to the load. The authors have established a method satisfying the above requirements in which, as discussed in the text, correction for the torsional couple due to the axial tensile stress should be taken into account.

For extremely soft or brittle resins, it is convenient, as pointed out in a previous paper (2), to use the coated metal strip method: A thin and narrow aluminium strip both surfaces of which are homogeneously coated with 0.1 ~ 0.2 mm film. In this case, correction for the axial tension is simply performed together with the contribution of the base metal.

In both cases the validity of the derived equations have been ascertained experimentally. The experimental procedures are exactly the same as described in the previous paper (2).

Film Specimen

As derived in the previous paper, the corrected modulus, G_0 , is related to the apparent modulus, G , as follows:

$$G = G_0 \left(1 - 0.63 \frac{h}{b} \right) + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{b}{h} \right)^2 \sigma, \quad [1]$$

where $G = \frac{12 \pi^2 I l}{b h^3 T^2}$, b = width, h = thickness, l = effective length of the specimen, T = period of the oscillation, σ = tensile stress caused by the inertia bar, and I = moment of inertia of the bar. Inserting Eq. (1) into the equation of the logarithmic decrement,

$$\lambda = \pi \left(\frac{\eta}{T} \right) \left(\frac{1}{G} \right) \quad [2]$$

we obtain

$$\lambda \left(1 - 0.63 \frac{h}{b} \right) = \lambda_0 - \left(\frac{1}{4} G_0 \right) \cdot \left(\frac{b}{h} \right)^2 \lambda \sigma, \quad [3]$$

where η = viscosity coefficient, and $\lambda_0 = \pi^2 (\eta/T) (1/G_0)$. Since for usual polymers, the value (η/T) may be closely approximated

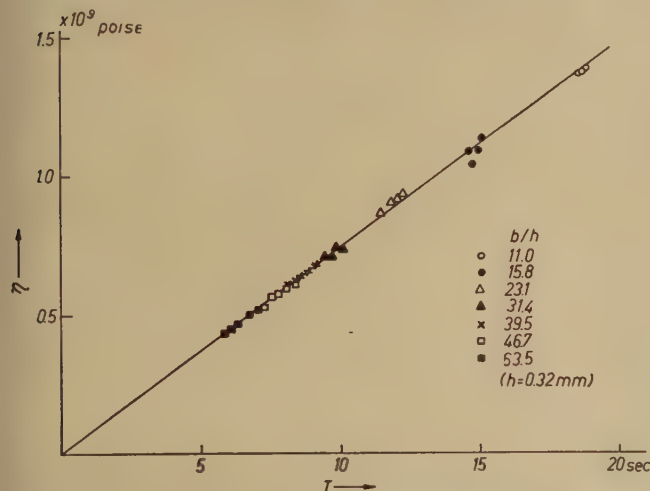


Fig. 1. η vs. T plots for cellulose nitrate films with various b/h ratio

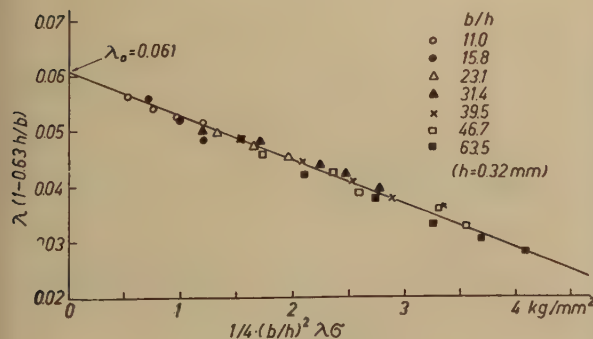


Fig. 2. $\lambda (1 - 0.63 h/b)$ vs. $1/4 \cdot (b/h)^2 \lambda \sigma$ plots for cellulose nitrate films with various b/h ratio

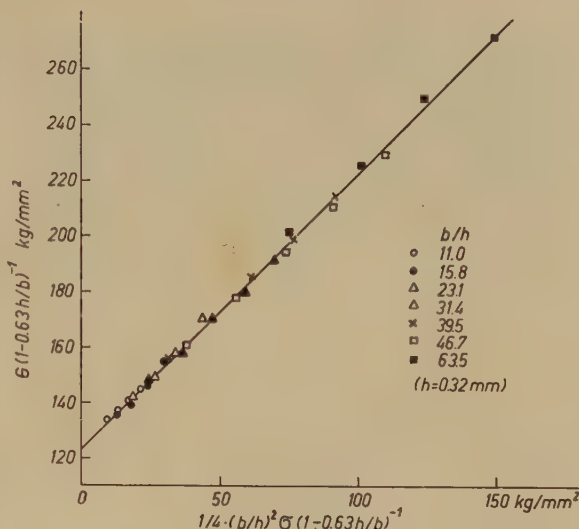


Fig. 3. $G (1 - 0.63 h/b)^{-1}$ vs. $1/4 \cdot (b/h)^2 \sigma (1 - 0.63 h/b)^{-1}$ plots. Films are equal to that of Fig. 1 and Fig. 2

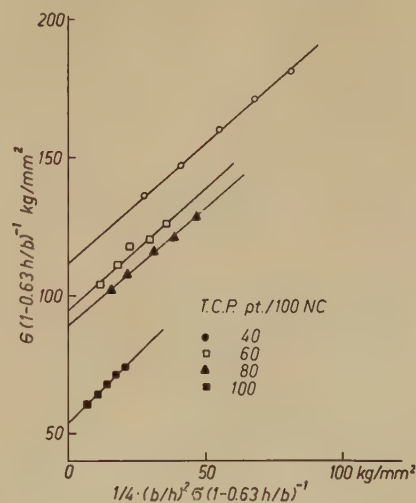


Fig. 4. $G (1 - 0.63 h/b)^{-1}$ vs. $1/4 \cdot (b/h)^2 \sigma (1 - 0.63 h/b)^{-1}$ plots for plasticized nitrocellulose films

to be constant so long as the range of oscillation period is in the order of seconds (3) (cf. fig. 1), the corrected logarithmic decrement λ_0 should be independent of b/h and σ . This was found to be true as seen in Fig. 2 (the data were obtained from annealed nitrocellulose films of varying b/h ratio). The $\lambda (1 - 0.63 h/b)$ against $1/4 \cdot (b/h)^2 \lambda \sigma$ plot gives a straight line, the zero extrapolation of σ of which gives the intercept $\lambda_0 = 0.061$. Furthermore, the slope $(1/G_0)$ gives $G_0 = 124 \text{ kg/mm}^2$, in good accordance with the value $G_0 = 123 \text{ kg/mm}^2$ obtained from the plot of $G (1 - 0.63 h/b)^{-1}$ vs. $1/4 \cdot (b/h)^2 \sigma (1 - 0.63 h/b)^{-1}$ in Fig. 3. In the

last figure, it is noticeable that the slope of the line is equal to unity, satisfying entirely the requirements of Eq. [1]. Therefore, it is concluded that one can evaluate the rheological constants of a film specimen corresponding to the state free from tension by Eqs. [1] and [3] using a single observation under an arbitrary tensile load. Figs. 4 and 5 show another example of the load effect

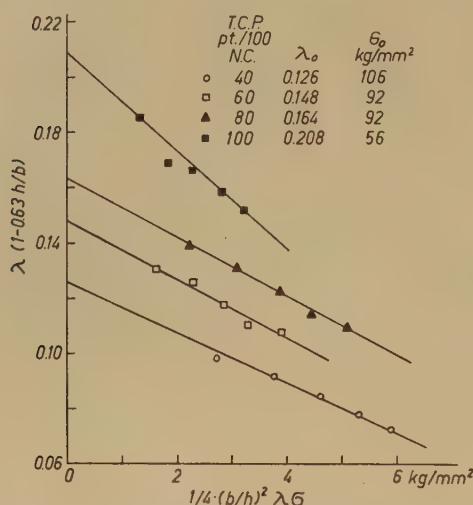


Fig. 5. $\lambda(1 - 0.63 h/b)$ vs. $1/4 (b/h)^2 \lambda \sigma$ plots for plasticized nitrocellulose films

on the rigidity modulus and logarithmic decrement respectively, and the resulting values of G_0 and λ_0 are listed in Table 1. The samples used are plasticized and unannealed nitrocellulose films ($h = 0.2 \sim 0.3$ mm and $b = 5$ mm). Two sets of G_0 values from G - and λ -plots well coincide with each other. The slopes of G -plots are somewhat smaller than unity excluding one case of the highest plasticizer content, as seen in the column last

Table 1
Data for Plasticized Cellulose Nitrate Films

T.C.P. Contents (pt./100 N.C.)	Rigidity Modulus (kg/mm ²)	Logarithmic Decrement	Slope of G -plots	Used Eqs.
40	111	—	0.88	[1]
	106	0.126	—	[3]
60	94	—	0.91	[1]
	92	0.148	—	[3]
80	88	—	0.88	[1]
	92	0.164	—	[3]
100	54	—	1.00	[1]
	56	0.208	—	[3]

Remarks: All specimens were dried about one year, but not annealed. Measurements were carried out at 20 °C under 60% R.H.

but one of Table 1. The reason for these discrepancies may be ascribed to the residual stresses in films since no such tendency is observed in films well-annealed at temperatures above the 2nd order transition points.

Coated Strips

In this section the following notations are used, in which the suffix i represents the coating ($i = 1$) or the base metal ($i = 2$), and the additional suffix 0 indicates the corrected values corresponding to the state free from load: h_i = thickness, $H = h_1 + h_2$, E_i = Young's modulus, M_i = moment of couple, $M = M_1 + M_2$, W_i = load supported by each component of specimen, $W = W_1 + W_2$, G_i = rigidity modulus.

One of the merits of the coated strip method is that the film length is maintained almost to its initial length even in the temperatures well above the 2nd order transition point, because the load is chiefly supported by metal strip. The tensile stresses in each component are

$$\sigma_1 = \frac{W_1}{b h_1} = \frac{E_1 W}{b} (E_1 h_1 + E_2 h_2), \quad [4a]$$

$$\sigma_2 = \frac{W_2}{b h_2} = \frac{E_2 W}{b} (E_1 h_1 + E_2 h_2). \quad [4b]$$

The moments of torsional couple exerted by each component are given by

$$M_1 = \frac{1}{3} \cdot b \Delta H^3 G_1 \theta \quad (\text{for coating}), \quad [5a]$$

$$M_2 = \frac{1}{3} \cdot b h_2^3 G_2 \theta \quad (\text{for metal strip}), \quad [5b]$$

where

$$G_1 = \frac{f_H}{\Delta H^3} \cdot G_{10} + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{b}{\Delta H^3} \right) W_1, \quad [6a]$$

$$G_2 = G_{20} \left(1 - 0.63 \frac{h_2}{b} \right) + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{b}{h_2} \right)^2 \sigma_2, \quad [6b]$$

$$\Delta H^3 = H^3 - h_2^3,$$

and

$$f_H = H^3 \left(1 - 0.63 \frac{H}{b} \right) - h_2^3 \left(1 - 0.63 \frac{h_2}{b} \right). \quad [7]$$

In a similar manner, the following relations for the test on metal strip alone can be derived.

$$M_2' = \frac{1}{3} \cdot b h_2^3 G_2' \theta, \quad [8]$$

$$G_2' = G_{20} \left(1 - 0.63 \frac{h_2}{b} \right) + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{b}{h_2} \right)^2 \frac{W}{b h_2} = G_2 + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{b}{h_2^3} \right) W_1. \quad [9]$$

In dynamical experiments, $M = M_1 + M_2$ or M_2' is related to the observed oscillation period $T = 2\pi (M/I\Theta l)^{1/2}$ as follows.

$$\frac{12\pi^2 I l}{b \Delta H^3 T^2} = G_1 + \frac{h_2^3}{\Delta H^3} \cdot G_2, \quad [10]$$

$$\frac{12\pi^2 I l}{b h_2^3 T'^2} = G_2'. \quad [11]$$

Accordingly, the equation for G_{10} is derived from Eqs. [10], [11] and [9].

$$\frac{12\pi^2 I l}{b \Delta H^3} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T'^2} \right) = G_1 + \frac{b W_1}{4 \Delta H^3} = \frac{f_H G_{10}}{\Delta H^3}$$

or

$$G_{10} = \frac{12\pi^2 I l}{b f_H} \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T'^2} \right). \quad [12]$$

Thus the rigidity modulus of the coated film, corresponding to zero load, can be calculated by simple correction with respect to T' .

The correction for the logarithmic decrement of the coating λ_{10} can be obtained in a similar manner. Inserting the following coefficient of the combined viscous resistance

$$C = \frac{b}{3l} [\Delta H^3 \eta_1 + h_2^3 \eta_2] \quad [13]$$

into $\lambda = C T / 4I$, we obtain

$$\lambda = \pi^2 \left(\frac{b \Delta H^3 T^2}{12 \pi^2 I l} \right) \left\{ \left(\frac{\eta_1}{T} \right) + \left(\frac{h_2^3}{\Delta H^3} \right) \left(\frac{\eta_2}{T} \right) \right\}.$$

Using Eqs. [6a], [9] and [10], the above equation can be rewritten as follows.

$$\lambda \left(\frac{f_H}{\Delta H^3} \right) = \lambda_{10} - \left(\frac{G_2'}{G_{10}} \right) \cdot \left(\frac{h_2^3}{f_H} \right) \cdot (\lambda - \lambda_2'), \quad [14]$$

where

$$\lambda_{10} = \pi^2 \left(\frac{\eta_1}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{G_{10}} \right) \quad [15a]$$

$$\lambda_2' = \pi^2 \left(\frac{\eta_2}{T} \right) \cdot \left(\frac{1}{G_2'} \right) \quad [15b]$$

As seen in Fig. 6, which shows the data on the clear coating of pyroxylin lacquer

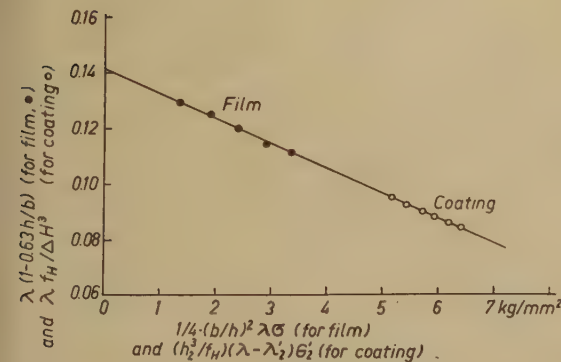


Fig. 6. Plots of λ - vs. σ -functions for clear pyroxylin lacquer films and coatings

together with those on the isolated film, both the $\lambda f_H / \Delta H^3$ against $(\lambda - \lambda_2') \cdot (h_2^3 / f_H) \cdot G_2'$ plot and the $\lambda (1 - 0.63 h/b)$ vs. $1/4 \cdot \lambda (b/h)^2 \sigma$ plot can be connected by the same straight line, giving the (slope) $^{-1} = G_0 = 112 \text{ kg/mm}^2$ and $\lambda_0 = 0.142$, while, in a good agreement, G -plot for film gives $G_{10} = 109 \text{ kg/mm}^2$ and G_{10} calculated by Eq. [12] is 116 kg/mm^2 . Similarly good results were also obtained for many other samples, such as pigmented lacquers and thermo-setting resins.

Conclusion

In accordance with our expectation, the reduced rheological constants of a coated film entirely coincide with those of the corresponding isolated film as shown in the previous section. Nevertheless, we must reflect upon the influence of the residual stress in coatings. Owing to the differential contraction of the film and base metal, which takes place whenever a film is formed on a solid surface, the coating should be in a bi-axially stretched state, while the substratum in a compressed state. Such residual stresses may play some role on the torsional couple. Fortunately, the moments of couples due to the residual stresses in the two components of a coated strip counterbalanced each other, which practically yields no net effect. This is the reason why a coated film gives just the same rheological constants as the corresponding isolated film, in spite of including the residual stresses.

As mentioned in the previous section, the slopes of G -plots of un-annealed films are smaller than the theoretical ones. This suggests the occurrence of a negative moment of torsional couple which may be ascribed to the heterogeneity in the distribution of the frozen stresses in films. Such problems will be dealt with in detail in a forthcoming paper.

Summary

Taking into consideration the effect of tensile load on torsional resistance of a film specimen, the theoretical equations for the rigidity modulus and the logarithmic decrement have been derived under the assumption that the viscosity coefficient changes linearly with the period of oscillation. Likewise, the equations for coated metal strip method, which is applicable even for extremely soft or brittle resins, were also derived. The validity of these equations was ascertained by experiments.

Zusammenfassung

Unter Berücksichtigung des Einflusses der Zugspehnung auf den Torsionswiderstand einer Filmprobe wurden die theoretischen Gleichungen für den Torsions-

modul und das logarithmische Dekrement einer Schwingung abgeleitet, unter der Voraussetzung, daß der Viskositätskoeffizient linear mit der Schwingungsperiode variiert. Weiter wurden die Gleichungen für auf beiden Oberflächen gestrichene Metallstreifen, ein Verfahren, das auch für extrem weiche oder spröde Harze anwendbar ist, abgeleitet. Die Gültigkeit dieser Gleichungen wurde ebenfalls experimentell geprüft.

References

- 1) Hellwege, K. H., R. Kaiser und K. Kuphal; Kolloid-Z. **157**, 27 (1958).
- 2) Inoue, Y. und Y. Kobatake; Kolloid-Z. **159**, 18 (1958).
- 3) Philippoff, W., J. Appl. Phys. **24**, 685 (1953); Gai, K. E., C. S. Wilkinson Jr. and S. D. Gehman, Ind. Eng. Chem. **44**, 720 (1952).

Aus dem Forschungsinstitut der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG.“, Werk Obernburg

Über den Mechanismus und die Kinetik der ϵ -Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser

13. Mitteilung. Die Reaktionskonstanten der Endgruppenkondensation bei Poly- ϵ -Aminocapronsäure und bei Poly-7-Aminoheptansäure¹⁾

Von Fritz Wiloth

Mit 8 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 7 Tabellen

(Eingegangen am 22. Juli 1958)

Einleitung

Zur Integration eines erweiterten reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems der ϵ -Caprolactampolymerisation wurde in einer früheren Mitteilung²⁾ auf Grund von Messungen bei 7-Aminoheptansäure vorausgesetzt, daß bei der Endgruppenkondensation eine nichtkatalysierte neben einer durch Endgruppen katalysierten Reaktion abläuft. Den Berechnungen wurden für die beiden Reaktionen Reaktionskonstanten zugrunde gelegt, die aus Messungen bei 7-Aminoheptansäure hergeleitet waren. Zur Festigung der experimentellen Grundlagen sind inzwischen die Messungen auch auf die Endgruppenkondensation bei Poly- ϵ -Aminocapronsäure ausgedehnt worden. Die Versuchsergebnisse werden für beide Systeme nachstehend mitgeteilt.

A. Allgemeiner Teil

Polykondensationsreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Zur Bestimmung der Reaktionskonstanten kann man daher so vorgehen, daß man entweder die Rückreaktion experimentell möglichst weitgehend ausschaltet oder den Reaktionsablauf bei voll wirksamer Rückreaktion mißt. In jedem Falle ist es zweckmäßig, die Gleichgewichtskonstanten unabhängig zu bestimmen^{3) 4) 7)}.

Die Ausschaltung der Rückreaktion ergibt

¹⁾ 12. Mitteilung: F. Wiloth, Makromol. Chem. **27**, 37 (1958).

²⁾ F. Wiloth, Z. physik. Chem. N. F. **11**, 78 (1957).

³⁾ F. Wiloth, Makromol. Chem. **15**, 98 (1955); Z. physik. Chem. N. F. **5**, 66 (1955).

den Vorteil einer einfachen und übersichtlichen Auswertung, sie birgt jedoch die Gefahr systematischer Meßfehler in sich und stellt daher besondere experimentelle Anforderungen, deren Zutreffen oft nicht mit Sicherheit beurteilt werden kann. Die systematischen Meßfehler rühren hauptsächlich von der Schwierigkeit her, das abgespaltene Wasser möglichst momentan und quantitativ zu entfernen. Messungen bei stofflich abgeschlossenen Reaktionssystemen, bei denen also die Rückreaktion mitberücksichtigt wird, sind experimentell einfach und ziemlich zuverlässig durchführbar, jedoch ist die Auswertung mit erheblich größerem Rechenaufwand verbunden; in manchen Fällen ist trotzdem eine eindeutige Bestimmung der Reaktionsordnung und damit auch der Reaktionskonstanten kaum möglich. Z. B. ist das dann der Fall, wenn, wie bei den vorliegenden Untersuchungen, mit einer gebrochenen Reaktionsordnung gerechnet werden muß bzw. die Ordnung der Reaktion nicht als bekannt vorausgesetzt werden kann. Eine beiden Verfahren gemeinsame experimentelle Fehlerquelle ist die Inhomogenität der Schmelzen, die nur durch eine wirksame Durchmischung während der Reaktion ausgeschaltet werden kann.

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen wurden daher im wesentlichen bei der einseitig verlaufenden Reaktion durchgeführt, was im übrigen auch nahezu bei allen in der Literatur beschriebenen

⁴⁾ P. H. Hermans, J. Appl. Chem. **5**, 493 (1955); P. F. van Velden, G. M. van der Want, D. Heikens, Ch. A. Kruissink, P. H. Hermans u. A. J. Staverman, Rec. trav. chim. (Pays-Bas) **74**, 1376 (1955).

Untersuchungen dieser Art⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾ der Fall ist. Das zweite Verfahren wird zur Kontrolle der Reaktionskonstanten und damit zur Prüfung auf evtl. systematische Meßfehler herangezogen.

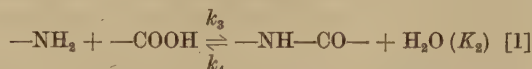
Zur Untersuchung der einseitig verlaufenen Reaktion liegt es zunächst nahe, den Reaktionsablauf über eine längere Reaktionszeit (mehrere Stunden) zu verfolgen. Dieses Verfahren wurde bei der 7-Aminoheptansäure angewendet. Davon abgesehen, daß es sich wegen der Rückbildung von Caprolactam für die Aminocaprinsäurekondensation nur beschränkt eignet, bringt es jedoch bei der Bestimmung der Reaktionsordnung gewisse prinzipielle Schwierigkeiten mit sich. Mit abnehmender Endgruppenzahl wird der Einfluß der katalysierten Reaktion auf die Reaktionsgeschwindigkeit zunehmend geringer; ihn sicher zu erfassen, bedeutet die genaue Bestimmung einer kleinen Einflußgröße bei großen Meßwerten. Die hierzu notwendige Meßgenauigkeit ist kaum erreichbar. Es kommt als besonders schwerwiegend hinzu, daß der Einfluß einer möglicherweise nicht ganz vollständigen Trocknung des Reaktionsgutes, die mit zunehmender Reaktionszeit ja immer problematischer wird, sich in derselben Richtung auswirkt wie der katalytische Einfluß der verminderten Endgruppenzahl. Wir suchten daher nach einem Meßverfahren, das der Auswertung eine größere Sicherheit verleihen sollte, und fanden ein solches schließlich in der Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen hohen Polymerisationsgraden des Ausgangsmaterials aus Messungen bei Reaktionszeiten bis zu 12,5 Minuten.

Das „Verfahren der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten“ bietet die Möglichkeit, die experimentell einfache Versuchsmethodik der Reaktion in geschlossenen Reaktionsgefäßen anzuwenden, da bei kurzen Reaktionszeiten die Rückreaktion wegen der hohen Werte der Gleichgewichtskonstanten und der geringen Menge des abgespaltenen Wassers vernachlässigbar ist. Ferner sollte das Verfahren aus ähnlichen, das abgespaltene Caprolactam betreffenden Überlegungen auch auf Vorkondensate der Aminocaprinsäure anwendbar sein. Um dem Gegenstand unserer Untersuchungen möglichst nahe zu bleiben, wur-

den daher diese Untersuchungen nunmehr bei Vorkondensaten der Aminocaprinsäure durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen, die bei Aminoheptansäure bei langen Kondensationszeiten erhalten worden waren, ergab befriedigende Übereinstimmung und ließ erneute Untersuchungen bei Aminoheptansäure entbehrlich erscheinen. Messungen bei sehr kurzen Reaktionszeiten lassen für die Auswertung die Schwierigkeit erwarten, daß der schwer kontrollierbare Einfluß der Anheizzeit eine besonders große Rolle spielt, weshalb das Verfahren auch zunächst nicht herangezogen wurde. Es zeigte sich indessen, daß sich dieser Einfluß bei einer zweckmäßigen Versuchsdurchführung aus den Messungen ohne weiteres eliminieren läßt.

1. Theoretische Grundlagen

Die Polykondensation einer Aminosäure läßt sich durch die Gleichung



darstellen. Die Indizierung der Reaktionskonstanten und der Gleichgewichtskonstanten $K_2 = k_3/k_4$ ist dieselbe wie in früheren Arbeiten. Wird wie früher als Konzentrationsmaß Mol/kg und als Zeiteinheit die Stunde gewählt, so haben k_3 , k_4 die Dimension $[\text{kg Mol}^{-1} \text{Std.}^{-1}]$. Bezieht man alle Stoffmengen auf 1 Grundmol*) und ist g das Gesamtgewicht des Systems in $[\text{kg}]$, so kann man den Konzentrationsparameter g mit in die Reaktionskonstanten einbeziehen, indem man setzt

$$c_i = k_i/g [\text{Mol}^{-1} \text{Std.}^{-1}]. \quad [2a]$$

Dadurch erscheinen alle auftretenden Stoffmengen in Molen bzw. Äquivalenten pro Grundmol gemessen. Für die Geschwindigkeitskonstanten von katalysierten Kondensationsreaktionen kann man bei einer Katalyse durch Endgruppen entsprechend setzen

$$\hat{c}_i = \hat{k}_i/g^2 = a_q \cdot c_i [\text{Mol}^{-2} \text{Std.}^{-1}], \quad [2b]$$

wobei a_q ein durch [2b] definierter Proportionalitätsfaktor der Dimension $[\text{Mol}^{-1}]$ ist (Katalysenfaktor). Während man die Veränderlichkeit von g , die daher rührt, daß die Schmelzen während der Reaktion etwas Wasser abgeben, bei den hier betrachteten Systemen ohne weiteres vernachlässigen kann, ist zu beachten, daß g vom Grundmolekulargewicht abhängt. Als Werte für g werden in

*) Grundmol = 1 Mol Aminosäure minus 1 Mol Wasser.

⁵⁾ R. Aélion, Ann. Chim. 3, 5 (1948).

⁶⁾ G. Champetier u. R. Vergoz, Rec. trav. chim. (Pays-Bas) 69, 85 (1950).

⁷⁾ R. Vergoz, Ann. Chim. 8, 101 (1953).

⁸⁾ J. Colonge u. E. Fichet, Bull. Soc. Chim. France 1955, 412. Vgl. auch E. Feltenstein, Thèses, S. 32ff. (Paris 1955 et 1957).

dieser Arbeit verwendet für die Kondensationen mit

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon\text{-Aminocapronsäure } g = 0,1135 \text{ [kg]} \\ 7\text{-Aminoheptansäure } g = 0,1275 \text{ [kg]} \end{array} \right. \quad [2c]$$

Sind t die Reaktionszeit, P der Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades und P_0 der zum Nullzeitpunkt t_0 gehörige Anfangswert von P , so gilt bei Ausschaltung der Rückreaktion (laufende und vollständige Trocknung des reagierenden Systems) für die nicht durch Endgruppen katalysierte Reaktion 2. Ordnung⁹⁾

$$P = P_0 + c_3 t \quad [3a]$$

und für die durch Endgruppen katalysierte Reaktion 3. Ordnung⁹⁾

$$P^2 = P_0^2 + 2 \hat{c}_3 t. \quad [3b]$$

Da weder die Auftragung von P noch von P^2 gegen t mit unseren Versuchsergebnissen Geraden liefert¹⁰⁾, betrachten wir nunmehr den Fall, daß eine unkatalysierte neben einer durch Endgruppen katalysierten Reaktion vorliegt. Bezeichnet man mit $s = 1/P$ die Anzahl Äquivalente Endgruppen einer Sorte pro Grundmol (Kettenzahl), so lautet die Differentialgleichung der „gemischten“ Endgruppenkondensation wieder für den Fall laufender und vollständiger Trocknung:

$$-ds/dt = c_3 s^2 + \hat{c}_3 s^3 \quad [4a]$$

oder wegen $ds = -s^2 dP$

$$dP/dt = c_3 + \hat{c}_3 s. \quad [4b]$$

Das Integral von [4] ist:

$$P - a_q \ln \frac{a_q + P}{a_q + P_0} = P_0 + c_3 t. \quad [5]$$

Für die „gemischte“ Endgruppenkondensation unter Berücksichtigung der Rückreaktion (Kondensation im geschlossenen Gefäß) gilt:

$$-\frac{ds}{dt} = (1 + a_q s) [c_3 s^2 - c_4 (1 - s)(s_0 - s)], \quad [6]$$

wenn die Reaktion mit einem trockenen Vorkondensat des Polymerisationsgrades P_0 begonnen wird. Die Lösung ist:

$$\begin{aligned} bt = & \frac{1}{A - C - B} \ln \left[\frac{2(1 - P_0/P)}{A - B} - 1 \right] \\ & - \frac{1}{A - C + B} \ln \left[\frac{2(1 - P_0/P)}{A + B} - 1 \right] \\ & - \frac{2B}{(A - C + B)(A - C - B)} \ln \left[\frac{2(1 - P_0/P)}{C} - 1 \right], \end{aligned} \quad [7]$$

⁹⁾ P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 59, 466 (1937); Chem. Rev. 39, 137 (1946).

¹⁰⁾ Man vergleiche hierzu auch die in den Fußnoten 5 und 6 genannten Arbeiten.

wobei die Abkürzungen A , b , B und C gegeben sind durch:

$$\left. \begin{aligned} A(K_2 - 1) &= 2K_2 + P_0 - 1; \\ 2bK_2P_0^2 &= B(K_2 - 1)\hat{c}_3; \\ B(K_2 - 1) &= [(P_0 - 1)^2 + 4K_2P_0]^{1/2}; \\ Ca_q &= 2(a_q + P_0). \end{aligned} \right\} \quad [8]$$

Der Polymerisationsgrad $\bar{P}$ des Endgleichgewichtes berechnet sich zu:

$$2\bar{P} = (P_0 + 1) + [(P_0 - 1)^2 + 4K_2P_0]^{1/2}. \quad [9]$$

2. Meßergebnisse

Bei der Anwendung der Theorie auf die Praxis ist zu beachten, daß die Reaktionskonstanten als 1. vom Polymerisationsgrad und 2. vom Reaktionsmedium unabhängig vorausgesetzt sind. Während man die Unabhängigkeit von der Molekülgröße als hinreichend erfüllt ansehen kann¹¹⁾¹²⁾, ist bekannt, daß die Gleichgewichtskonstante bei Wassergehalten des Reaktionsmediums über 0,1 Mol pro Grundmol ihren Wert erheblich ändern kann³⁾⁴⁾¹³⁾. Wenn auch bei laufender Trocknung nicht anzunehmen ist, daß die Konzentration des freien Wassers über einen ins Gewicht fallenden Zeitraum diese Konzentration erreichen wird, so haben wir bei unseren Versuchen doch vorsichtshalber als Ausgangsstoffe Vorkondensate mit einem Polymerisationsgrad von mindestens 25 verwendet. Das hat den weiteren Vorteil, daß höchstens 0,04 Mol Wasser pro Grundmol (etwa 6 mg Wasser pro Gramm Ausgangsmaterial gegenüber etwa 150 mg Wasser, wenn man von monomerer Aminosäure ausgeht) zu entfernen sind, so daß das Trocknungsmittel praktisch kaum beansprucht wird. Evtl. von den Oligomeren herrührende Einflüsse auf die Reaktionskonstanten¹²⁾ dürften bei einem Anfangspolymerisationsgrad von 25 bereits nahezu vernachlässigbar sein.

a) Kondensate aus ϵ -Aminocapronsäure

Das Meß- und Auswertungsverfahren war das der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten.

¹¹⁾ A. Matthes, J. prakt. Chem. 162, 245 (1943); Makromol. Chem. 5, 165 (1950); K. Hoshino u. M. Watanabe, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4505 (1951); A. M. Liquori u. A. Mele, Gazz. chim. ital 82, 828 (1952). Vgl. auch Fußnote 9.

¹²⁾ H. Yumoto u. N. Ogata, Makromol. Chem. 25, 71 und 91 (1957) schließen aus ihren Versuchsergebnissen allerdings, daß sich die Reaktionskonstanten und die Gleichgewichtskonstanten mindestens im Bereich der Aminocapronsäure-Oligomeren ändern. Indessen vergleiche man hierzu Bemerkungen von D. Heikens und P. H. Hermans zu der japanischen Arbeit l. c. Seite 91, die demnächst in „Die Makromolekulare Chemie“ erscheinen.

¹³⁾ A. B. Meggy, J. Chem. Soc. (London) 1956, 4876.

Aus Caprolactam und Wasser wurden zunächst vier Gleichgewichtspolymerisate verschiedener Polymerisationsgrade in größerer Menge bei 220° hergestellt; diese Vorpolymerisate, deren Herstellungsbedingungen und Daten in Tab. 1 zusammengestellt sind, dienen (extrahiert) als Ausgangsmaterial für die reaktionskinetischen Untersuchungen. Der Kondensationsverlauf wurde bei vier Temperaturen (229, 243, 256, 273°C) gemessen.

Tabelle 1

Herstellung und Daten der (mit Methanol extrahierten) ϵ -Aminocapronsäure-Vorkondensate. Ausgangsstoffe Caprolactam und Wasser. Polymerisationstemperatur 220°C

Nr.	W	Reaktionszeit Std.	$P_0(\text{NH}_2)$	$P_0(\text{COOH})$	Verwendet für die Versuche Nr.
433	1,85	18	21,3	22,0	474, 482, 483, 484
434	0,7	8	34,0	32,5	475, 480, 488, 489, 490
406 B	0,3	24	61,0	60,0	476, 492, 493, 494, 495
431	0,08	22	105	102	496, 497, 498

Erläuterungen: W = Mole Wasser pro Mol Caprolactam; P_0 = Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades der extrahierten Vorpolymerisate, erhalten durch Aminogruppentitration (NH_2) und durch Carboxylgruppen-titration (COOH).

Die Meß- und Auswertungsergebnisse der reaktionskinetischen Kondensationen finden sich in den Tab. 2 und 3. Die Auswertung erfolgte auf Grund von Gl. [4b]. Voruntersuchungen hatten gezeigt, daß eine sehr sorgfältige Trocknung der Ausgangsmaterialien in den Reaktionsrohren selbst und zur Abkürzung der Anheizzeit ein Vorwärmen der Reaktionsrohre notwendig waren. Hierbei tritt bereits eine gewisse Weiterkondensation des Ausgangsmaterials ein. Dieser Einfluß überlagert sich dem der Anheizzeit, worunter die Zeit verstanden wird, die vergeht, bis die vorgewärmten Reaktionsrohre im Thermostaten die eingestellte Reaktionstemperatur annehmen. Da die Reaktionszeit vom Zeitpunkt des Einbringens der Rohre in den Thermostaten ab gemessen wurde, so liegt der Wert P_0 (Polymerisationsgrad des Vorkondensates) nicht auf dem extrapolierten Reaktionsverlauf. Es zeigte sich indessen aus dem Reaktionsverlauf, daß nach 2,5 min Verweilzeit im Thermostaten die vorangegangenen störenden Einflüsse verschwunden waren. Aus einer Auftragung von P gegen die Reaktionszeit konnte daher für alle Meßreihen die Reaktionsgeschwindigkeit

Tabelle 2

Meßergebnisse der Endgruppenkondensation bei Poly- ϵ -Aminocapronsäuren verschiedener Anfangspolymerisationsgrade bei vier Temperaturen. P = Polymerisationsgrad, bestimmt durch NH_2 -Endgruppentitration

Ver-such Nr.	Reak-tions-zeit Min.	P	Ver-such Nr.	Reak-tions-zeit Min.	P
a) Versuche bei 229°C					
474 G	2,5	26,4	480 E	12,5	55,0
474 H	5	31,6	480 F	12,5	56,5
474 I	7,5	36,0	476 A	2,5	63,6
474 K	10	39,6	492 A	2,5	64,7
474 L	12,5	43,7	476 B	5	66,2
475 A	2,5	40,7	492 B	5	67,0
480 A	2,5	41,3	492 C	7,5	68,7
480 B	5	44,6	476 D	10	71,0
475 C	7,5	47,8	492 D	10	70,1
480 C	7,5	48,1	476 E	12,5	72,4
475 D	10	50,8	492 E	12,5	72,8
480 D	10	51,4			
b) Versuche bei 243°C					
482 A	2,5	27,4	493 F	2,5	68,0
482 F	2,5	28,4	493 G	5	71,3
482 G	5	35,9	493 C	7,5	74,1
482 H	7,5	40,9	493 H	7,5	74,9
482 I	10	46,9	493 D	10	76,9
482 K	12,5	51,1	493 E	12,5	80,9
488 A	2,5	43,0	493 K	12,5	79,9
488 F	2,5	43,4	496 F	2,5	111,7
488 B	5	48,9	496 B	5	112,6
488 G	5	48,6	496 G	5	114,6
488 C	7,5	54,0	496 C	7,5	117,0
488 H	7,5	53,2	496 H	7,5	115,7
488 D	10	58,2	496 I	10	119,3
488 I	10	58,8	496 K	12,5	122,5
488 E	12,5	63,2			
488 K	12,5	62,7			
c) Versuche bei 256°C					
483 A	2,5	26,6	494 C	7,5	78,4
483 B	5	36,0	494 D	10	82,3
483 C	7,5	44,9	494 E	12,5	85,6
483 D	10	52,0	497 A	2,5	113,8
483 E	12,5	59,0	497 G	3,5	114,8
489 A	2,5	45,9	497 B	5	116,5
489 B	5	52,5	497 H	5	118,2
489 C	7,5	59,0	497 I	7,5	121,0
489 D	10	63,9	497 D	10	123,0
489 E	12,5	67,0	497 K	10	123,9
494 A	2,5	68,4	497 E	12,5	127,8
494 B	5	73,4			
d) Versuche bei 273°C					
484 A	2,5	31,4	495 A	2,5	69,6
484 B	5	45,8	495 B	5	78,1
484 C	7,5	55,6	495 D	10	91,9
484 D	10	63,7	495 E	12,5	98,9
484 E	12,5	71,8	498 A	2,5	113,0
490 A	2,5	47,8	498 C	7,5	125,5
490 B	5	57,9	498 H	7,5	126,5
490 C	7,5	67,1	498 D	10	129,3
490 D	10	73,9	498 E	12,5	135,0
490 E	12,5	82,2			

Tabelle 3

Auswertungsdaten der Kurzzeitkondensationen von Poly- ϵ -Aminocaprinsäuren. P_0 = Polymerisationsgrad des Ausgangsmaterials; $P_{2,5}$ = Polymerisationsgrad nach einer Reaktionszeit von 2,5 Minuten; $s_{2,5} = 1/P_{2,5}$; $(dP/dt)_{2,5}$ = Steigung der $P(t)$ -Kurven nach 2,5 Minuten Reaktionszeit (Zeit in Std.)

P_0	$P_{2,5}$	$s_{2,5} \cdot 10^2$	$(dP/dt)_{2,5}$	$P_{2,5}$	$s_{2,5} \cdot 10^2$	$(dP/dt)_{2,5}$
a) Temperatur 229°C				c) Temperatur 256°C		
21,3	26,4	3,79	132	26,6	3,76	244
34	41,0	2,44	88,0	45,9	2,18	161
61	64,5	1,55	62,0	68,4	1,46	128
105				114,0	0,877	84
b) Temperatur 243°C				d) Temperatur 273°C		
21,3	27,5	3,64	176	31,4	3,18	329
34	43,5	2,30	124	47,8	2,09	255
61	68,0	1,47	90	70,0	1,43	182
105	111,5	0,897	64	113,0	0,885	148

keit dP/dt als Steigung einer glatten Kurve durch die Meßpunkte im Zeitpunkt $t = 2,5$ min ermittelt und die weitere Auswertung mit dem zugehörigen Wert von $P = 1/s$ durchgeführt werden. Die so gefundenen zusammengehörigen Werte von P , s und dP/dt sind in Tabelle 3 angegeben. Die Meßreihen für 243°C sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

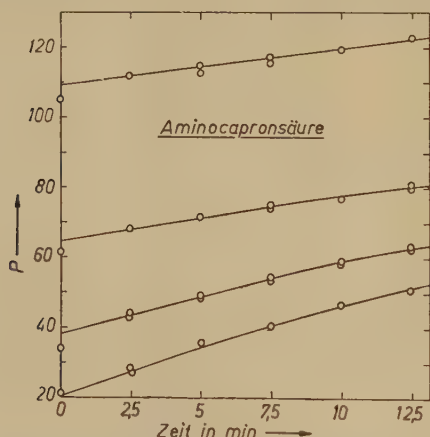


Abb. 1. Verlauf der Endgruppenkondensation von Poly- ϵ -Aminocaprinsäure bei 243°C bei verschiedenen Anfangswerten des Polymerisationsgrades (Kurzzeitkondensationen)

Trägt man nach Gl. [4b] dP/dt gegen s auf, so sind (falls eine durch Endgruppen katalysierte Kondensation neben einer nicht katalysierten vorliegt) Geraden zu erwarten, deren Ordinatenschnittpunkt die Reaktionskonstante c_3 der nicht katalysierten Kondensation und deren Steigung die Reaktionskonstante $\hat{c}_3$ der katalysierten Kondensation sind. Das in Abb. 2 dargestellte Ergebnis bestätigt, daß eine katalysierte

Reaktion neben einer nichtkatalysierten Reaktion vorliegt.

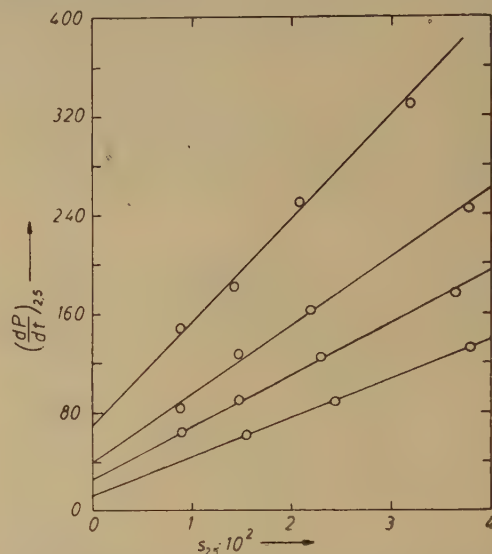


Abb. 2. Auftragung von dP/dt gegen s nach Gl. [4b] bei Poly- ϵ -Aminocaprinsäure für vier Temperaturen

Die sich aus der graphischen Darstellung ergebenden Reaktionskonstanten sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Reaktionskonstanten der Endgruppenkondensation von Poly- ϵ -Aminocaprinsäure für verschiedene Temperaturen

	Temperatur in °C			
	229	243	256	273
c_3 [Mol ⁻¹ Std. ⁻¹]	14	25	40	70
$\hat{c}_3$ [Mol ⁻² Std. ⁻¹]	3080	4260	5450	8180
a_9 [Mol ⁻¹]	220	170	136	117
k_3 [kg Mol ⁻¹ Std. ⁻¹]	1,59	2,84	4,54	7,95
$\hat{k}_3$ [kg ² Mol ⁻² Std. ⁻¹]	39,7	54,9	70,2	105,4

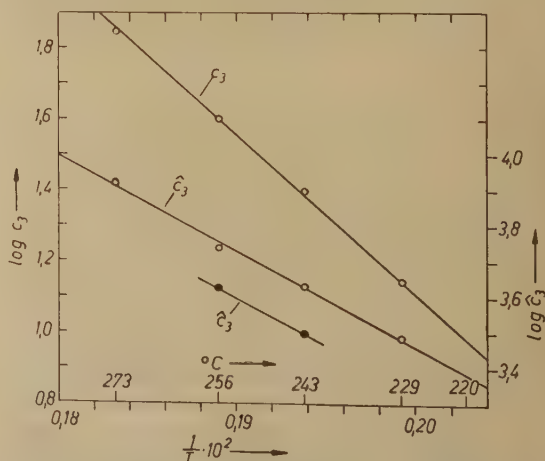


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten c_3 und $\hat{c}_3$ bei Poly- ϵ -Aminocaprinsäure (—o—) und der Reaktionskonstanten $\hat{c}_3$ bei Poly-7-Aminoheptansäure (—x—)

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten (Abb. 3) ergibt sich für die nichtkatalysierte Reaktion eine Aktivierungsenergie von 20,4 kcal/Mol und für die katalysierte Reaktion eine Aktivierungsenergie von 12,5 kcal/Mol. Für die Reaktion 2. Ordnung fanden Vergoz⁷⁾ 11,0 kcal/Mol bei 11-Aminoundecansäure und Colonge und Fichet⁸⁾ 18,7 und 16,5 kcal/Mol bei *p*-Aminophenyl-*n*-carbonsäuren.

Genauigkeit der Messungen. Wir halten es nicht für zweckmäßig, die Fehlergrenzen unserer Messungen auf Grund statistischer Fehlerrechnungen anzugeben, weil damit wegen der Möglichkeit systematischer Meßfehler so gut wie nichts über die absolute Genauigkeit der Messungen ausgesagt ist. Sieht man von dem Einfluß einer möglichen Nichtäquivalenz der Endgruppen bzw. von störenden Verunreinigungen des Ausgangsmaterials innerhalb der Meßfehlergrenzen (Fehlergrenze der Endgruppenbestimmung etwa $\pm 2\%$) ganz ab, so bleiben noch immer als systematische Fehlerquellen die Einflüsse einer nicht genügenden Homogenität und des während der Vorwärm- und Anheizzeit abgespaltenen Wassers und Caprolactams, ferner wurde beobachtet, daß eine als Rührer verwendete Stahlkugel etwas andere Meßwerte ergibt als eine verchromte Stahlkugel. Berücksichtigt man ferner, daß die graphische Bestimmung von Differentialquotienten stets mit beträchtlichen Fehlern (etwa $\pm 10\%$) verbunden sein kann, so schätzen wir trotz der kleinen relativen Meßfehlergrenzen die absoluten Fehlergrenzen der gefundenen Reaktionskonstanten und Aktivierungsenergien nicht kleiner ein als etwa $\pm 15\%$.

b) Kondensate aus 7-Aminoheptansäure

Die Versuche über die Endgruppenkondensation bei Aminoheptansäure sind nach dem Verfahren der einseitig verlaufenden Langzeitreaktion durchgeführt worden.

Als Ausgangsmaterial diente ein aus 7-Aminoheptansäure im geschlossenen Rohr bei 220° mit einer Reaktionszeit von 6 Std. hergestelltes und getrocknetes Gleichgewichtspolymerisat vom Polymerisationsgrad $P_0 = 26,5$. Für die kinetischen Kondensationsversuche wurde eine Spezialapparatur (Drehapparatur) benutzt, die im experimentellen Teil näher beschrieben wird und die im stofflich abgeschlossenen System nach dem Dünnschichtverfahren unter Umwälzung des Reaktionsgutes zu arbeiten gestattet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 5 für die beiden Meßtemperaturen 243 und 256°C aufgeführt.

Tabelle 5

Meßergebnisse der Endgruppenkondensation unter laufender Trocknung bei Poly-7-Aminoheptansäure bei zwei Temperaturen. Anfangspolymerisationsgrad $P_0 = 26,5$. Drehapparatur mit Einsatz, Trockenmittel P_2O_5 p. A.; P = Polymerisationsgrad

Ver- such Nr.	Reak- tions- zeit Std.	P	Ver- such Nr.	Reak- tions- zeit Std.	P
a) Versuche bei 243°C					
252 A	1	93	252 D	5	253
252 F	2	167	252 H	7	341
252 C	3	197	252 E	8	358
252 G	4	238			
b) Versuche bei 256°C					
208 E	0,5	94,5			
208 C	1	130	193 B	3,5	299
325 A	1	130*)	208 A	4	290
325 B	1	130	210 G	4,5	339
193 A	1,5	169	210 C	5	363
208 B	1,75	182	210 A	6	413
200 C	2	191	210 F	7	491
200 D	2	186	210 E	8	527
210 B	3	266	210 D	10	566

*) Trockenmittel Blaugel. Die angegebenen Polymerisationsgrade sind durch Aminogruppentitration bestimmt und durch Viskositätsmessungen in Ameisensäure kontrolliert worden; zum Teil wurde die Äquivalenz der Endgruppen durch Titration der Carboxylgruppen überprüft.

Die Auswertung bereitet dadurch Schwierigkeiten, daß der Reaktionsverlauf etwa ab 1,5 Std. Reaktionszeit innerhalb der Meßfehler linear wird – sofern man sich nicht mit der Feststellung begnügen will, daß die Reaktion ihre Ordnung wechselt und von einem gewissen Endgruppenumsatz ab annähernd der 2. Ordnung entspricht. Praktisch wird man aber eben diesen selben Befund auch dann erhalten, wenn eine unkatalysierte neben einer durch Endgruppen katalysierten Reaktion vorliegt. Es war daher zu prüfen, ob sich bei Annahme dieses Falles Reaktionskonstanten finden lassen, die den Meßpunkten hinreichend genügen. Da die meisten Meßpunkte für eine Ermittlung der Reaktionskonstanten nach der durch Gl. [5b] gegebenen differentiellen Methode kaum etwas beitragen können, wurden die nach ihr ermittelten Reaktionskonstanten durch eine Berechnung des integralen Reaktionsablaufes nach Gl. [6] nachgeprüft. Die gefundenen Reaktionskonstanten sind in Tab. 6 zusammengestellt. Ein Vergleich der Meßpunkte

mit dem nach Gl. [6] berechneten Reaktionsverlauf (Abb. 4) zeigt gute Übereinstimmung.

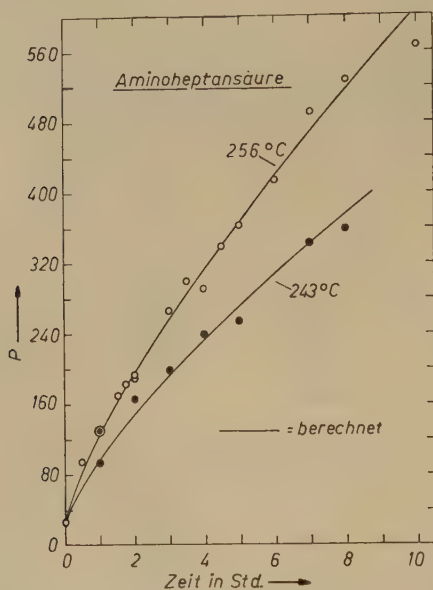


Abb. 4. Verlauf der Endgruppenkondensation von Poly-7-Aminoheptansäure bei 243 und 256°C; Langzeitkondensation unter Trocknung

Um die verwendete Kondensationsapparatur auf ihre Leistungsfähigkeit bezüglich der Wasserentfernung und damit zugleich die gefundenen Reaktionskonstanten (Tab. 6) auf diesbezügliche systematische Fehler zu prüfen, wurde die Endgruppenkondensation

Tabelle 6

Reaktionskonstanten der Endgruppenkondensation von Poly-7-Aminoheptansäure bei zwei Temperaturen

	Temperatur in °C	
	243	256
c_3 [Mol ⁻¹ Std. ⁻¹]	25	42
$\hat{c}_3$ [Mol ⁻² Std. ⁻¹]	3125	4200
a_9 [Mol ⁻¹]	125	100
k_3 [kg Mol ⁻² Std. ⁻¹]	3,19	5,36
$\hat{k}_3$ [kg ² Mol ⁻² Std. ⁻¹]	50,8	68,3

schließlich nochmals bei 256°C, jetzt jedoch bei voll wirksamer Rückreaktion untersucht. Dazu wurde die Reaktion mit gleichem Ausgangsmaterial in geschlossenen Glasrohren mit kleinst möglichem Dampfraum durchgeführt. Die Meßergebnisse finden sich in Tab. 7.

Abb. 5 zeigt den Vergleich der Meßpunkte mit dem durch Gl. [7] gegebenen theoretischen Reaktionsverlauf. Verwendet man für die Reaktionskonstante der katalysierten

Tabelle 7

Meßergebnisse der Endgruppenkondensation unter wirksamer Rückreaktion bei Poly-7-Aminoheptansäure bei 256°C. Anfangspolymerisationsgrad $P_0 = 26,5$. Geschlossene Glasrohre. P = Polymerisationsgrad

Ver- such Nr.	Reak- tionszeit in Minuten	P	Ver- such Nr.	Reak- tionszeit in Minuten	P
215 A	15	59,5	516 D	100	123
516 A	20	74,0	517 C	120	128*
206 B	30	78,5	513 B	132	124
519 A	35	89,7	513 C	150	127
517 B	50	105	513 D	180	131
517 A	50	104*	513 E	210	131
516 C	60	105	516 E	240	131
517 B	70	114*			

Die mit * bezeichneten Polymerisationsgrade sind unter Rühren mittels einer verchromten Stahlkugel erhalten worden. Die angegebenen Polymerisationsgrade sind durch Aminogruppentitration bestimmt und teilweise durch Carboxylgruppentitration kontrolliert.

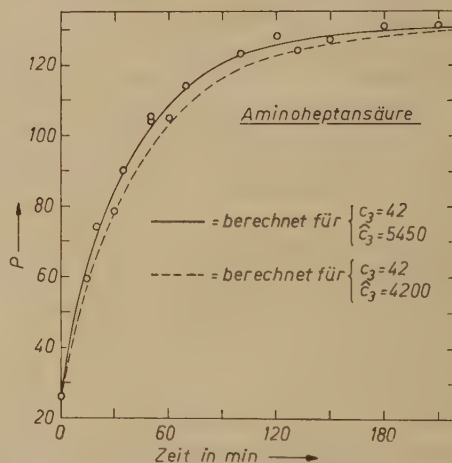


Abb. 5. Verlauf der Endgruppenkondensation bei Poly-7-Aminoheptansäure bei 256°C unter wirksamer Rückreaktion

Reaktion den für Aminocaprinsäure gefundenen Wert $\hat{c}_3 = 5450$, so ist die Übereinstimmung mit dem Experiment etwas besser als mit $\hat{c}_3 = 4200$ aus Tabelle 6. Das deutet auf den Einfluß einer nicht ganz vollständigen Trocknung während der Reaktion in der Drehapparatur hin. Der Effekt ist nur scheinbar gering (er liegt nahezu innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen); er bewirkt immerhin bei $\hat{c}_3$ eine Abweichung von etwa 25%.

Die theoretischen Kurven der Abb. 5 sind mit der sich aus den Messungen selbst ergebenden Gleichgewichtskonstanten $K_2 = 525$ berechnet, die also für einen Wassergehalt von rund 0,04 Mol pro Grundmol und für eine Temperatur von 256°C gilt. Für 250°C

und gleichen Wassergehalt fanden wir aus bisher nicht publizierten eigenen Messungen bei Poly- ϵ -Aminocaprinsäure in Übereinstimmung mit Daten holländischer Autoren⁴⁾ denselben Wert für K_2 . Die weiterhin aus der Literatur bekannten Gleichgewichtskonstanten sind in Gegenwart von 1 Mol Wasser pro Grundmol bestimmt und liegen daher erheblich tiefer. Holländische Autoren⁴⁾ geben an: $K_2 = 375$ für 7-Aminoheptansäure bei 258° , $K_2 = 365$ für ϵ -Aminocaprinsäure bei $253,5^\circ$, $K_2 = 300$ für Adipinsäure-Hexamethyldiamin bei 254° und $K_2 = 370$ für 11-Aminoundecansäure bei 254° ; Vergoz⁷⁾ fand $K_2 = 249$ für 11-Aminoundecansäure bei 250° .

Soweit aus Messungen bei nur zwei Temperaturen eine Aussage überhaupt möglich ist, haben die Aktivierungsenergien bei der 7-Aminoheptansäurekondensation etwa dieselben Werte wie bei der ϵ -Aminocaprinsäurekondensation (Abb. 3).

3. Diskussion

Unsere Versuche führten zu dem Ergebnis, daß bei der Polykondensation der Endgruppen von ω -Aminosäuren eine durch Endgruppen katalysierte neben einer nicht katalysierten Reaktion, d. h. eine Reaktion gemischter Ordnung vorliegt. Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Noyes und Goebel¹⁴⁾ bei dem niedermolekularen System Essigsäure + Ammoniak. Davies und Hill¹⁵⁾ beobachteten bei der Polyesterbildung (System Adipinsäure und Pentandiol) einen Wechsel der Reaktionsordnung, der durch neuere Untersuchungen von Au-Chin und Mitautoren¹⁶⁾ auch theoretisch behandelt worden ist. In dieselbe Richtung weisen Versuche von Korschak und Mitarbeitern¹⁷⁾ über den Zusatz von Monomeren zu Schmelzen von Polyestern. Auch bei Umamidierungsreaktionen ist neuerdings über das Auftreten von gemischten Reaktionsordnungen in der Literatur¹⁸⁾ berichtet worden.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen über die Endgruppenkondensation^{5) 6) 7) 8) 19)} von Polyamiden werden in-

dessen nahezu alle dahingehend interpretiert, daß die Reaktion nach der 2. Ordnung verläuft. Wir möchten annehmen, daß bei den angewendeten Versuchsverfahren die Meßgenauigkeit zu feineren Unterscheidungen in der Reaktionsordnung nicht ausreicht. Champetier und Vergoz⁶⁾ nahmen eine zeitlich variable Reaktionskonstante an. In der vorliegenden Arbeit wurde auf eine Reihe von möglichen Fehlerquellen sowohl bei der experimentellen Technik selbst wie bei der Auswahl des Auswertungsverfahrens hingewiesen. Die uns bekannten in der Literatur beschriebenen Untersuchungen über die Hydrolyse von Kettenamidgruppen in Polyamiden¹¹⁾ sind in 40–50%iger Schwefelsäure durchgeführt worden. Es ist kaum zu erwarten, daß derartige Messungen zu einer spezifischen Aussage über die Reaktionsordnung führen können; phänomenologisch wird, wie auch gefunden wird, der Reaktionsverlauf der 1. Ordnung entsprechen.

Über den chemischen Mechanismus der katalysierten Reaktion läßt sich auf Grund der vorgelegten Untersuchungen kaum etwas aussagen. Wir nehmen an, daß die Katalyse durch H^+ -Ionen erfolgt und damit von den $COOH$ -Gruppen ausgeht. Die durch die Gl. [4] bzw. [6] formulierte Kinetik kann nur ein summarisches und wahrscheinlich stark vereinfachtes Bild der wirklichen Vorgänge sein.

Für $220^\circ C$ ergeben sich die Reaktionskonstanten für Poly- ϵ -Aminocaprinsäure aus der gefundenen Temperaturabhängigkeit (Abb. 3) zu $c_3 = 9,5$ und $\hat{c}_3 = 2330$. Die früher²⁾ für die Integration eines reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems verwendeten und aus vorläufigen Messungen bei Aminoheptansäure hergeleiteten Werte ($c_3 = 8,0$ und $\hat{c}_3 = 960$) liegen also gegenüber den neueren Messungen zu tief. Der Einfluß dieses Unterschiedes auf die früher mitgeteilten Integrationsergebnisse ist indessen nur gering.

B. Experimenteller Teil

1. Herstellung der ϵ -Aminocaprinsäure-Kondensate und Vorbereitung zur Endgruppentitration

Vorkondensate. Herstellung unter den in Tab. 1 angegebenen Reaktionsbedingungen nach einer bereits früher¹⁾ ausführlich beschriebenen Arbeitsmethode, raspelt, 24 Std. im Soxhlet mit Methanol extrahiert, mit Wasser behandelt (weil sich Methanol bei Zimmertemperatur nur schwer vollständig entfernen läßt) und im Vacuumexsiccator über Blaugel getrocknet.

Reaktionskinetische Kondensationen. 0,8–1,0 g vortrocknetes Vorkondensat wurden in sorgfältig ge-

¹⁴⁾ W. A. Noyes u. W. F. Goebel, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2286 (1922).

¹⁵⁾ M. Davies u. D. R. J. Hill, Trans. Farad. Soc. **49**, 395 (1953).

¹⁶⁾ Au-Chin u. Mitautoren, Internat. Symposium üb. Makromol. Chemie (Prag 1957).

¹⁷⁾ W. Korschak, Grundgesetze der Polykondensation, Seite 56 ff. (Berlin 1953).

¹⁸⁾ W. H. Watanabe u. L. R. de Fonso, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4542 (1956).

¹⁹⁾ W. Korschak, l. c. Seite 62.

reinihte¹⁾ Röhren aus Jenaer Glas von ca. 10 mm Außen-Ø genau eingewogen. Nach Zugabe einer später als Rührer wirkenden verchromten Stahlkugel von etwa 6,5 mm Ø wurden die Röhre wie früher beschrieben¹⁾ so zum Abschmelzen und Spülen mit Stickstoff vorbereitet, daß ein Reaktionsraum von 80 mm Länge entstand. Die offenen Röhre wurden in einer Trockenapparat (Abb. 6a) 20 Std. bei 60° über Blaugel im Stickstoff-Hochvakuum getrocknet, dann einzeln unter Evakuieren mit Stickstoff gespült und unter Hochvakuum abgeschmolzen. Dabei wurde zugleich ein Glasrohr angeschmolzen, an dem die Röhre in die Rührvorrichtung eingespannt werden konnten. Die Röhre wurden in einem Silikonölbad von 150° zwei Minuten (Stoppuhr) vorgeheizt und in einem mit Silikonöl gefüllten Hochtemperatur-Thermostaten bei

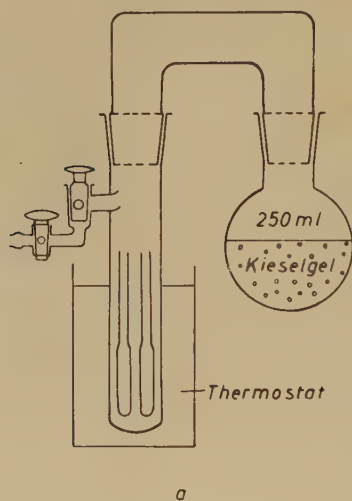


Abb. 6a. Trockenapparat

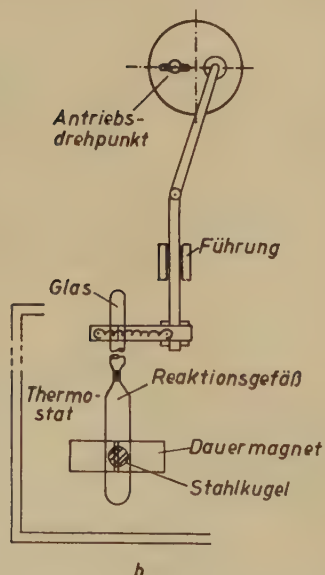


Abb. 6b. Apparatur zur Untersuchung der Endgruppenkondensation in geschlossenen Reaktionsröhren unter Magnetrührung, schematisch

der gewünschten Temperatur*) (Temperaturkonstanz $\pm 0,5^\circ\text{C}$) unter Bewegen der Schmelzen durch eine magnetische Rührvorrichtung (Abb. 6b) polymerisiert. Die Frequenz des Rührers war 2 Upm bei einer Hubhöhe von 60 mm (Einfüllhöhe der Vorkondensate). Die Zeit wurde vom Einbringen der Röhre in den Thermostaten ab mit einer Stoppuhr gemessen. Nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeit wurden die Röhre in einem kalten Ölbad abgeschreckt.

Weiterbehandlung. Nach dem Öffnen und Absprengen des Glasrohres (das Glas springt bis auf kleine Reste meist sauber von der Schmelze ab) wurden die Produkte über Nacht unter Schütteln in 15 ml 90%igem Phenol-Wasser gelöst, durch eine Fritte filtriert und mit einer Mischung aus 25 ml 90%igem Phenol, 7,5 ml Äthanol und 2,5 ml Wasser quantitativ nachgewaschen. Von den gewogenen Lösungen wurden jeweils zwei Einwaagen potentiometrisch auf Amino-Endgruppen titriert¹⁾ (Übereinstimmung etwa 0,5%). Bei Kondensaten, die ohne Rühren der Schmelzen hergestellt und in festem geraspeltem Zustand zur Titration eingewogen worden waren, lagen die Unterschiede bei Doppelbestimmungen an demselben Präparat meist zwischen 5 und 10%, so daß eine Auswertung nach der Tangentenmethode nicht mehr möglich war.

2. Herstellung der 7-Aminoheptansäure-Kondensate

7-Aminoheptansäure. Wie früher beschrieben²⁰⁾.

Vorkondensate. Etwa 40 g trockene Aminoheptansäure wurden in einem zugeschmolzenen Jenaer Glasrohr 6 Std. in einem Schüttelofen auf 220° erhitzt. Zum Schutz gegen Zerspringen war das Glasrohr von einem mit Wasser beschickten, dicht verschraubten Stahlrohr umgeben. Das Polymerisat wurde vorsichtig geraspelt und getrocknet.

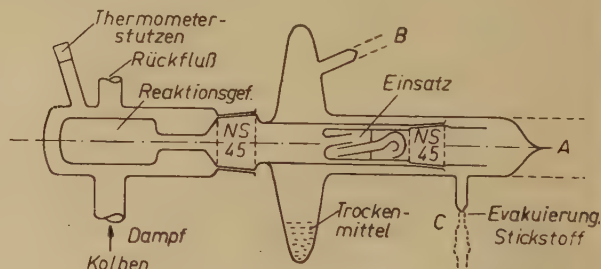


Abb. 7. Apparatur zur Untersuchung der Endgruppenkondensation im Dünnschichtverfahren bei laufender Trocknung und Umwälzung (Drehapparat)

Kondensation unter Trocknung. Jeweils 4 bis 5 g über frischem Blaugel im Vacuumexsiccator mehrere Tage lang getrocknetes Vorkondensat wurden bei A in die Abb. 7 dargestellte Kondensationsapparatur durch einen Trichter eingefüllt und der Einfüllstutzen nach Einfügen des Einsatzes abgeschmolzen. Nach Einfüllen des Trockenmittels (vgl. Tab. 5) durch den Stutzen B und Abschmelzen wurde die Apparatur nach Herstellung eines Stickstoffhochvakuum bei C eben-

*) Die Temperaturen wurden so gewählt, daß sie den Siedepunkten geeigneter Heizmittel entsprechen (Tetramethylenglykol 229°, Gemisch aus α - und β -Methylnaphthalin 243°, Diphenyl 256°, β -Naphtholmethyläther 273°).

²⁰⁾ F. Wiloth, Makromol. Chem. 15, 98, Seite 103 (1955).

falls abgeschmolzen. Die Beheizung erfolgte durch den Dampf eines geeignet siedenden Lösungsmittels. Der vorbereitete Kondensatenteil der Apparatur wurde in den Heizeil einer voll arbeitenden Trockenpistole eingeschoben; durch andauerndes Drehen konnte die Aufschmelzzeit bei 243° auf 6–8 Minuten, bei 256° auf 4–5 Minuten herabgesetzt werden. Auch während der Kondensation wurden die Schmelzen durch Drehen so weit möglich dauernd in Bewegung gehalten. Ein Versuch, die Schmelzen durch Metallkörper auszuwalzen, wurde wieder aufgegeben, da die Körper nicht groß genug gemacht werden konnten, um nicht nach einiger Zeit in den Schmelzen festzukleben. Einige Testversuche mit kleineren Einwaagen (etwa 1 g) lieferten innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Ergebnisse.

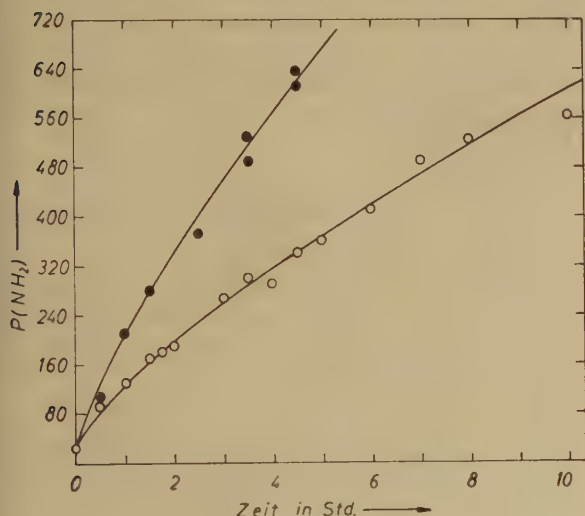


Abb. 8 Möglicher Einfluß von Phosphorpentoxyd auf den zeitlichen Polykondensationsverlauf in der Drehapparatur (256°). o = Meßpunkte mit Staubfilter und P_2O_5 p. A. oder Kieselgel; x = Meßpunkte ohne Staubfilter mit P_2O_5 Nr. 540 (Merck)

Die Versuche dieser Art wurden zunächst mit Phosphorpentoxyd Nr. 540 der Firma Merck²¹⁾ als Trockenmittel durchgeführt. Dabei wurden sehr hohe Polymerisationsgrade erhalten. Auf eine Unstimmigkeit wurden wir dadurch aufmerksam, daß die Messungen ohne zunächst erkennbaren Grund zeitweilig nicht reproduzierbar waren. Als wir Phosphorpentoxyd p. A. derselben Firma verwendeten und zugleich einen Einsatz als Staubfilter einbauten (Abb. 7) oder Kieselgel als Trockenmittel wählten, erhielten wir reproduzierbar die in Tabelle 5 aufgeführten niedrigeren Polymerisationsgrade, wobei zwischen Phosphorpentoxyd und Kieselgel kein Unterschied mehr bemerkbar war. In Abb. 8 sind die Verhältnisse graphisch dargestellt. An Hand von Testversuchen ließ sich nachweisen, daß sich der Effekt der hohen Polymerisationsgrade durch Spuren Phosphorsäure ohne weiteres hervorrufen läßt. Die Verunreinigung der Kondensate kann durch flüchtige Phosphoroxyle zustande kommen (wofür die zeitweilig gute Reproduzierbarkeit der Versuche

spricht, Abb. 8), aber auch durch Stauben des Phosphorpentoxydes beim Drehen der Apparatur. Es erscheint daher ratsam, in der Drehapparatur Phosphorpentoxyd überhaupt nicht zu verwenden. Die hohen Polymerisationsgrade sind keine scheinbaren Werte, wie sie durch monovalente Blockierung von Aminogruppen hervorgerufen werden könnten; die Zähigkeit der Schmelzen und Viskositätsmessungen in Ameisensäure zeigten eindeutig, daß eine multivalente Kettenverknüpfung durch Phosphorsäure vorliegt.

Nach Abkühlen und Absprennen der Reaktionsgefäße wurden die Kondensate mechanisch von anhaftenden Glasresten befreit, geraspelt und in phenolischen Lösungen auf Aminogruppen titriert¹⁾. Zur Kontrolle wurde von sämtlichen Kondensaten die Lösungsviskosität in Ameisensäure gemessen.

Kondensation bei wirksamer Rückreaktion. Die Kondensationen wurden mit etwa 1 g Vorkondensat in geschlossenen Glasröhrchen entsprechend wie bei den Kurzzeitkondensationen von ϵ -Aminocapronsäurevorkondensaten durchgeführt. Eine sorgfältige Vortrocknung ist hier besonders wichtig; Bedingungen: 30 bis 40 Std. bei 40°C unter Hochvakuum über Blaugel in den vorbereiteten Reaktionsröhrchen. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit ist, wie die Versuche zeigen (vgl. Tab. 7), auch hier eine Durchmischung der reagierenden Schmelzen vorteilhaft.

Für fruchtbare Diskussionen danke ich Herrn Dr. H. M. Koepp, für die sorgfältige Durchführung der langwierigen reaktionskinetischen Kondensationsversuche Herrn F. Maier und für die zuverlässige Ausführung der Endgruppenbestimmungen Frau I. Schmidt.

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchte ich dem Vorstand der „Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG.“, Wuppertal, auch an dieser Stelle meinen Dank zum Ausdruck bringen.

Zusammenfassung

Reaktionskinetische Messungen über die Endgruppenkondensation bei Poly- ϵ -Aminocapronsäure und bei Poly-7-Aminoheptansäure lassen sich dahingehend deuten, daß neben einer unkatalysierten Reaktion eine durch Endgruppen katalysierte Reaktion vorliegt. Damit ist eine Bestätigung bereits früher verwendeter Vorstellungen erbracht. Die Reaktionskonstanten der einzelnen Reaktionen wurden nach mehreren Verfahren und bei mehreren Temperaturen bestimmt und die Aktivierungsenergien ermittelt. Die Aktivierungsenergie der unkatalysierten Reaktion beträgt 20,4, die der katalysierten Reaktion 12,5 kcal/Mol. Bei 256° hat die Gleichgewichtskonstante bei einem Wassergehalt von rund 4 Mol% den Wert 525. Die in einer früheren Mitteilung verwendeten Werte der Kondensations-Reaktionskonstanten haben sich im wesentlichen als richtig erwiesen.

Die verschiedenen Wege zur experimentellen Durchführung der Messungen und die ihnen entsprechenden Auswertungsverfahren wurden diskutiert. Auf eine Reihe von systematischen Fehlermöglichkeiten wurde an Hand einiger Beispiele hingewiesen. Zur Bestimmung der Reaktionskonstanten erwies sich die Kurzzeitkondensation als die experimentell einfachste und zugleich bezüglich der Auswertungsergebnisse als die sicherste Methode.

²¹⁾ Das Präparat Nr. 540 enthält nach Auskunft der Fa. Merck im Durchschnitt weniger als 0,1% P_2O_5 .

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch die **Priorität**. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der **deutlich** (Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreie Exemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H. Müller, Marburg/L., Calvinstraße 14.

Herausgeber und Verlag

Aus der Universität des Saarlandes, Physikalisches Institut, Saarbrücken

Über ein Aerosolspektrometer zur Messung der Größe, der elektrischen Ladung und der Dichte von Staubteilchen

Von Hans-Peter Nieboj

(Eingegangen am 12. August 1958)

Für die Aerosolforschung, insbesondere die Anwendung im Rahmen der Silikoseforschung, erscheint es wichtig, neben der Größe (Radius r) auch die elektrische Ladung und die Dichte ρ der Staubteilchen zu kennen.

Vorträge, die im ersten Physikalisches Institut der Universität Mainz gehalten wurden und die sich mit Aerosolspektrometern befaßten, warfen für mich die Frage nach einem Spektrometer auf, das die Messung der drei genannten Komponenten erlaubt.

Die Durchrechnung eines Spektrometers ähnlich dem Massenspektrographen zeigt, daß die Verwendung eines Magnetfeldes ausgeschlossen werden muß, da für ein Teilchen von 1μ Radius, das 1 elektrische Elementarladung trägt, beim freien Fall in Luft eine magnetische Feldstärke von 10^{12} Gauss nötig ist. Da diese hohen Feldstärken nicht leicht erreichbar sind, scheidet damit das Prinzip des Massenspektrographen aus.

Nun haben Hiedemann und Freund (1) nachgewiesen, daß Aerosolteilchen im Felde einer stehenden Schallwelle in die Schwingungsbäuche getrieben werden.

Wenden wir auf ein Aerosolteilchen in x -Richtung eine elektrische Feldstärke mit dem Betrag E , in y -Richtung eine stehende Schallwelle mit der mittleren Energie S und in z -Richtung ein Schwerfeld mit der Schwerebeschleunigung g an, dann gilt:

$$6 \pi r \eta \cdot x \cdot Cu = qEt \quad [1]$$

$$\log \left\{ \frac{\operatorname{tg}(ky)}{\operatorname{tg}(ky_0)} \right\} = \frac{20 \pi^2}{9 A^2} \cdot r^2 \cdot Cu \cdot S \cdot t \quad [2]$$

$$6 \pi r \eta \cdot z \cdot Cu = mgt. \quad [3]$$

Dabei sind die Gleichungen [1] und [3] durch Integration aus dem Stokesschen Gesetz entstanden. Die Integrationskonstante ist der Einfachheit des Prinzips halber null gesetzt worden. In diesen Formeln bedeuten: η die Zähigkeit des gasförmigen oder flüssigen Trägers, q die elektrische Ladung auf dem Teilchen, t die Fallzeit,

Cu die Cunningshamsche Korrektur $\frac{1}{1 + 1,5 \lambda/r}$ mit dem nach der Cunningshamschen Theorie richtigen Faktor 1,5 (2), $k = 2\pi/\lambda$, λ die mittlere freie Weglänge der Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle, A die Wellenlänge des Schalles, $m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$ die Masse der kugelförmigen

Aerosolteilchens. y_0 ist die Koordinate, bei der das Teilchen in das Schallfeld eintritt (jedoch darf dieses kein Schwingungsknoten, für den $y_0 = 0$ ist, sein); x, y, z sind die Koordinaten, die das Teilchen auf der Auffangplatte einnimmt. Die Platte hat einen Abstand z von der Austrittsöffnung für die Teilchen. Die Koordinaten sowie die Größe der Teilchen wird unter dem Mikroskop festgestellt. Dann liefert die Gleichung [2] ein Maß für die Fallzeit jedes einzelnen Teilchens. Die so bestimmte Zeit wird in die Gleichungen [1] und [3] eingesetzt und man erhält

$$q = \frac{6 \pi r \eta Cu}{Et} \cdot x \quad [4]$$

und

$$\rho = \frac{9 Cu \cdot \eta}{2 r^2 g t} \cdot z. \quad [5]$$

Damit ist das Problem der Messung von q und ρ gelöst.

Mit einem solchen Gerät wäre eine Bestimmung der einzelnen mineralogischen Komponenten eines Mischstaubes, wenn die mineralogische Zusammensetzung des Muttergesteines bekannt ist, und die Abschätzung der Abscheidemöglichkeit durch Elektrofilter bzw. eine Koagulation mit Aerosolen entgegengesetzten Vorzeichens möglich.

Schrifttum

- 1) Bergmann, L., Der Ultraschall (Braunschweig 1949 u. Braunschweig 1954).
- 2) Nieboj, Ann. Univ. Saraviensis, Scientia 6, Nr. 1 (1957).

Buchbesprechungen

Halbleiterphysik, Folge II (Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion, Band 8) S. 61 bis 177, mit 54 Abbildungen (Leipzig 1957, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.). Preis: kart. DM 18.—.

Die zweite Folge der „Halbleiterphysik“ beeindruckt durch ihr originelles Gesicht. Neben Arbeiten über aktuelle (um nicht zu sagen konventionelle) Probleme, die mit entsprechenden Arbeiten aus der uns leichter zugänglichen Literatur zu vergleichen interessant ist, stehen Arbeiten mit Fragestellungen und Methodik, für die Vergleichbares zu finden nicht leicht sein dürfte. Wieder möchte man den Herausgebern und Übersetzern danken. Man findet u. a. eine reaktionskinetische eindimensionale Theorie des inneren Photoeffektes in einem senkrecht zur Grenzfläche bestrahlten Halbleiter (*E. I. Adirowitsch und W. G. Kolotilowa*), eine Experimentaluntersuchung an ZnS—Cu-Phosphoren, die die Verff. (*M. N. Alenzew und A. A. Tscherepnew*) zu dem Schluß führt, die „blaue Cu-Bande“ sei identisch mit der blauen Bande des nicht fremdaktivierten ZnS, eine Theorie der Absorption von Kristallpulvern (*W. W. Antonow-Romanowski*), zwei theoretische Arbeiten zum Problem der glow-Kurven (*I. A. Parfjanowitsch bzw. Tsch. B. Lustschik*), ein experimentelles Verfahren zur Messung von Lichtsummen bei sehr rasch abklingenden Leuchtstoffen (*N. A. Tolstoi und I. A. Litwinenko*), die Auffindung einer Emissionsbande im nahen Ultrarot an CdS (*W. A. Archangelskaja*), eine reaktionskinetisch-thermodynamische Überlegung an einem einfachen fluoreszierenden System zur Erklärung von (energetischen) Fluoreszenzausbeuten, die größer als Eins sind (*W. W. Antonow-Romanowski u. Mitarbeiter*), eine Untersuchung über das unverhältnismäßige Anwachsen der Dielektrizitätskonstanten von NaCl bei steigender Temperatur (*M. S. Tschmutin*), Untersuchungen über Farbzentren in Ionenkristallen, insbesondere Mehrfachzentren (Absorption, Dunkelstrom: *N. P. Kalabuchow*; Anisotrope Strahlung: *P. P. Feofilow*; anisotrope Photochemie *P. P. Feofilow*; thermische Ionisierungsenergie: *Tsch. B. Lustschik*) und eine Bemerkung über den engen Zusammenhang zwischen F-Absorption und Gitterenergie bei Alkalihalogeniden (*J. K. Sawadowskaja*).
P. Brauer (Freiburg i. Br.)

Electron Microscopy (Elektronenmikroskopie). Herausgegeben von *F. S. Sjöstrand und J. Rhodin*. Stockholm (Proceedings of the Stockholm Conference September 1956). XI, 354 Seiten mit 673 Abbildungen und 21 Tabellen (Stockholm 1957, Almqvist & Wiksell). Preis: kart. Skr 80.—.

Dem Gedenken an *Bodo von Borries*, den verstorbenen 1. Präsidenten der International Federation of Electron Microscope Societies ist der Bericht der Stockholmer Tagung über Elektronenmikroskopie gewidmet. Er enthält 149 Vortrags-titel, wozu (außer 12 anderen Orts gedruckten Arbeiten) 2 bis 5 Seiten lange Zusammenfassungen oder kurze Originalarbeiten mit zahlreichen Abbildungen erschienen sind. Die Themen sind geordnet nach: 1. Instrumentierung, 2. Elektronen-

optik, 3. Wechselwirkung Elektronen—Objekt, 4. Elektronenmikroskopie hoher Auflösung und Elektronenbeugung, 5. Präparationstechnik in Biologie und Medizin, 6. Allgemeines über Zellstruktur, 7. Nervenzellen und Rezeptoren, 8. Muskeln und andere kontraktile Elemente, 9. Kollagen, Knorpel, Knochen, 10. Pathologie, 11. Mikrobiologie, 12. Botanik, 13. Papier- und Textilforschung, 14. Metallographie und andere industrielle Anwendungsgebiete. Neben der physikalischen Abhandlung der Elektronenoptik und -beugung sind wieder Gerätetechnik, Präparationsmethoden und Anwendung der Elektronenmikroskopie gegenüber früheren Tagungen weiter fortgeschritten. Über die Hälfte der Arbeiten sind biologischen Inhalts und hier meist durch die Entwicklung der Dünnschnitttechnik ausgezeichnet. Aber auch andere Verfahren zeigen eine unerwartete Fülle neuer Ergebnisse. Dem an der Elektronenmikroskopie Interessierten kann dieser Bericht nicht nur eine Fundgrube neuer morphologisch faßbarer Erkenntnisse sein, sondern gibt Zeugnis von der Feinstruktur der lebenden und toten Materie und ihrem Verhalten im kolloiden Bereich, wie man ihn reichhaltiger nicht erwarten darf. Für den vorzüglich ausgestatteten, dreisprachigen Band und sein rasches Erscheinen gebührt den Herausgebern, die auch die Tagung eingerichtet haben, und dem Verlag aller Dank.

A. Kleinschmidt (Frankfurt a. M.)

Chemische Spektralanalyse. Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Emissions-Spektralanalysen. Von *W. Seith*† und *K. Ruthardt*. 5. Auflage von *W. Rollwagen*. VIII, 162 Seiten mit 80 Abbildungen (Berlin—Göttingen—Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: brosch. DM 26,—.

Der frühe Tod von *W. Seith*, der zusammen mit *K. Ruthardt* die ersten Auflagen besorgte, hatte zunächst den Fortbestand dieses wertvollen Hilfsbuches für Unterricht und Praxis der Emissions-spektralanalyse bedroht, da sich *Ruthardt* zur Weiterführung des Werkes nicht in der Lage sah. Es ist ein glücklicher Umstand, daß ein Fachmann wie *W. Rollwagen* und dazu ein persönlicher Freund von *Seith* eine fünfte Auflage neu und ganz im *Seith'schen* Sinne bearbeitete: Das Büchlein stets dem augenblicklichen Stand des Wissens anzupassen und dieses Wissen selbst klar und einfach darzustellen.

Das Buch bedarf keiner Empfehlung. Fünf Auflagen — 1937, 1940, 1943, 1949 und jetzt 1958 — beweisen seine Beliebtheit ebenso, wie sie Zeugnis geben von der stürmischen Entwicklung auf dem Gebiet der Emissionsspektralanalyse, mit der das vorliegende Buch stets Schritt gehalten hat. Bei etwa unverändertem Umfang hat *Rollwagen* die Bewältigung des angewachsenen Stoffes geschafft, indem er auf die Darstellung einiger physikalischer Grundbegriffe und spektrochemischer Sonderverfahren verzichtet hat. Man wird dem zustimmen: Wer sich für Termschemen interessiert, wird gern zu dem Werk von *Grottrian* greifen; über spezielle Erfahrungen wie den Nachweis der Halogene nach dem Verfahren von *Gatterer* wird man ebenfalls

nicht in einem Unterrichtsbüchlein, sondern in der Originalliteratur nachlesen. Wer das Buch von *Rollwagen* wirklich durchgearbeitet hat, ist dazu in der Lage.

So ist ein Buch entstanden, in dem die theoretischen und experimentellen Grundlagen der Emissionsspektalanalyse straffer als in den vorhergehenden Auflagen dargestellt sind, während die beliebte und bewährte Form der Aufgabensammlung beibehalten wurde. Ein Schlußkapitel von 18 Seiten bringt unter der Überschrift „Ergänzungen“ die letzten Entwicklungen. Der Verzicht auf die Aufgabenform erscheint hier berechtigt, da die großen industriellen Analysenautomatenschwerlich nur für Ausbildungszwecke zur Verfügung stehen dürften.

Der in der vierten Auflage verwirklichte glückliche Gedanke, ein Verzeichnis der Fachausdrücke in deutsch, französisch und englisch beizugeben, ist auch hier übernommen worden. Es wäre schön, wenn dieses nützliche Verzeichnis in Zukunft erweitert werden könnte.

Die bisherigen Freunde des Buches werden ihre Anhänglichkeit dadurch beweisen, daß sie sich von der vierten Auflage trennen und sich mit Hilfe der fünften Auflage dem Stande des Wissens anpassen. Darüber hinaus sollte das Buch viele neue Anhänger gewinnen. S. Eckhard (Düsseldorf)

The Chemistry and Reactivity of Collagen (Chemie und Reaktionsweise des Kollagens). Von K.-H. Gustavson. 342 Seiten mit 46 Abbildungen und 37 Tabellen (New York 1956, Academic Press). Preis: geb. \$ 8.—.

In ihren Anfängen hat sich die Eiweißforschung überwiegend mit wasserlöslichen Proteinen, den Albuminen und Globulinen, beschäftigt. Erst durch die Verfeinerung optischer Methoden, insbesondere durch die Röntgenographie und die Elektronenmikroskopie, wurden auch die wasserunlöslichen Gerüstproteine für die allgemeine Eiweißforschung interessant. Gegenwärtig steht Kollagen, das weiße, fibrilläre Bindegewebe der Wirbeltiere, das in Form von Membranen, von Sehnensträngen und als der organische Anteil der Knochensubstanz in überreichlicher Menge verfügbar ist, mit an erster Stelle unter den Forschungsobjekten der Eiweißchemie. Das hängt aber nicht nur mit der leichteren Zugänglichkeit und damit zusammen, daß sich Kollagen in Form des sogenannten Prokollagens verhältnismäßig rein darstellen läßt, sondern auch mit der hohen physiologischen und technischen Bedeutung dieses Eiweißmaterials. Daher beteiligen sich an der Bewältigung der Probleme, die das kollagene Bindegewebe als lebendige Substanz im tierischen und menschlichen Körper und weiterhin als totes, der Nahrung oder der technischen Verarbeitung zu Gelatine, Leim, Leder, Kunststoffen zugeführtes Material aufgibt, nicht nur Chemiker und die Spezialisten der röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Strukturforschung, sondern auch Biologen, Mediziner, Physiologen und schließlich solche Wissenschaftler, die sich in erster Linie mit der industriellen Verarbeitung des Kollagens beschäftigen. Zu diesen gehört der Vf. dieses Buches, der, aus der gerberischen Industriepraxis hervorgegangen, nunmehr seit einer Reihe von Jahren ein gerbereiwissenschaftliches Forschungsinstitut in Schweden leitet.

Seit der Entdeckung, daß Kollagenfasern bei der Röntgenanalyse ein „Faserdiagramm“ geben, ist die Zahl der wissenschaftlichen Arbeiten über

den Aufbau des Kollagens aus gestreckten oder spiralig gestalteten Polypeptidketten, über die Rätsel der elektronenmikroskopisch sichtbaren Querstreifung usw. von Jahr zu Jahr sprunghaft angestiegen, so daß nur noch der Spezialist die einschlägige Literatur verfolgen kann. Eine zusammenfassende Monographie über alles das, was man am Kollagen bisher gefunden hat, ist daher dringend erwünscht.

Das Buch von K. H. Gustavson behandelt allerdings nur einen Teil der Aspekte, die man dem Kollagen abgewinnen kann, und das bringt der Titel des Buches auch ganz richtig zum Ausdruck: „Die Chemie und das Reaktionsverhalten des Kollagens“. Die Probleme der Aminosäurenfolge, der Molekülform, der Faser- und der Fibrillenmorphologie und schließlich der Stellung des kollagenen Fasersystems im Ganzen der Organhistologie der tierischen Haut und anderer tierischer Organe, kurz alles das, was Gustavson als die „Architektur“ des Kollagens bezeichnet, wird nur flüchtig skizziert. Die Verknüpfung des Kollagens mit anderen Bindegewebsarten (Retikulin und Elastin), die Mineralisierung durch Einlagerung von Calciumphosphat in den Knochen, die durch die Fibrinogenese bedingte Durchsetzung mit Gleitproteinen, mit Mucopolysacchariden, mit Fetten, Zellelementen usw., alles das berührt der Vf., wenn überhaupt, dann nur am Rande und widmet sich um so eingehender der Chemie des Kollagens im Sinne der Reaktionsfähigkeit einzelner charakteristischer Gruppen.

Die Fragestellungen, die der Autor im einzelnen behandelt, sind im wesentlichen aus der Sicht des Gerbereichemikers herausgegriffen:

Das Verhalten des Kollagens als amphoterer Polyelektrolyt bei der Einwirkung von Säuren, Basen und Neutralsalzen einerseits und das Verhalten des Kollagens gegenüber solchen Reagenzien, die Quervernetzungen zwischen den Kollagenmolekülen herbeiführen, andererseits. Durch die Einwirkung dieser Reagenzien werden zwei überaus charakteristische Erscheinungen des Kollagens beeinflusst, nämlich die starke Quellung bei Entfernung vom isoelektrischen Zustand und die thermische Denaturierung, die mit einer energiereichen Faserschumpfung verbunden ist. Um bei der Wechselwirkung des Kollagens mit Verbindungen, welche entweder quellend, denaturierend oder vernetzend wirken, entscheiden zu können, welche Gruppen des Kollagens an diesen Reaktionen beteiligt sind, wird der Kunstgriff der Modifikation des Kollagens durch Beseitigung basischer Gruppen oder Veresterung saurer Gruppen, durch Einbau von Guanidingruppen und dgl. angewendet. Auch die Einwirkung der Enzyme auf natives und chemisch verändertes Kollagen wird in den Dienst der Erforschung der „reactivity“ des Kollagens gestellt. Der Umwandlung des Kollagens in Gelatine und dieser selbst sind 10 Seiten eines Kapitels gewidmet, das, über das eigentliche Thema des Buches hinausgehend, auch das gerberisch wichtige Enthaarungsproblem der Tierhaut aufgreift. Hier steht aber nicht mehr das Kollagen, sondern das Keratin im Mittelpunkt der Betrachtung.

Der Vf. dokumentiert sich in den 13 Kapiteln dieses Buches als ein vorzüglicher Kenner seines Stoffgebietes. Das Bild, das er sich von der Reaktionsweise des Kollagens gemacht hat, ist aus einem mehr als 30jährigen experimentierenden Umgang mit diesem komplexen Material hervor-

gegangen. Im Vorwort deutet der Vf. an, daß er die Arbeiten, aus denen das Buch entstanden ist, ohne die Mithilfe und ohne Diskussionsmöglichkeit mit Mitarbeitern durchgeführt hat („this book is the result of the ardent efforts of a one-man team“). Die Auseinandersetzungen, insbesondere solche mit anderen Autoren und anderen Ansichten, erhalten dadurch vielfach etwas monologisches. Hierin liegt die Beschränkung, aber auch der Reiz und die Originalität des Buches.

Bei dem enormen Umfang der sich so oft widersprechenden Mitteilungen über Kollagen wird aber ein Buch eines einzelnen Autors immer nur einen persönlich gefärbten Aspekt dieses Stoffsystems bieten können, dessen Erforschung trotz der großen Erfolge der letzten Jahrzehnte noch durchaus in den Anfängen steht. Und so wird jeder, der es mit Kollagen zu tun hat, dem Autor für die große Arbeit dankbar sein, die er mit der Zusammenschrift dieses Buches und dem Durcharbeiten und Heranziehen einer überwältigenden Literaturfülle auf sich geladen hat, auch wenn er den Vorstellungen und Interpretationen des Autors nicht immer beipflichten kann. A. Küntzel (Darmstadt)

Lehrbuch der organischen Chemie. Von A. F. Hollemann. 33./34. Auflage von F. Richter. XII, 568 Seiten mit 107 Abbildungen (Berlin 1957, Walter de Gruyter & Co.). Preis: geb. DM 28.—.

Wenn ein Lehrbuch der organischen Chemie sein sechzigjähriges Jubiläum feiert und in dieser Zeit in 34 Auflagen erscheinen konnte, wird seine Bedeutung allein schon durch diese Tatsache hinreichend charakterisiert. Der Hollemann bzw. der Hollemann-Richter ist so allgemein bekannt, daß sich eine Besprechung der neuen Auflage auf einige wesentliche Merkmale beschränken kann. Die 33./34. Auflage wurde wiederum dem Stand der Erkenntnisse angepaßt. Ein Teil der Änderungen mußte aus Platzgründen leider in einem Abschnitt „Nachträge und Berichtigungen“ am Ende des Buches untergebracht werden.

Das Studium des Hollemann-Richter bereitet immer wieder Freude. Durch die didaktisch außerordentlich geschickte Darstellung des Stoffes und die Beleuchtung der Zusammenhänge, wobei theoretische Betrachtungen nicht zu kurz kommen, wird der Leser in hohem Maße zu chemischem Denken angeregt. Von ganz besonderem Wert sind die exakte Anwendung der Nomenklatur und die Kapitel über die Nomenklatur und die Einführung

in das chemische Schrifttum. Die Benutzung des Beilstein wird dadurch ganz wesentlich erleichtert.

Ein Lehrbuch, dessen Umfang und Preis in gewissen Grenzen bleiben soll, muß sich in Stoffauswahl und -umfang naturgemäß beschränken. Seine Hauptaufgabe wird es immer sein, chemische Reaktionen von allgemeiner und grundsätzlicher Bedeutung zu beschreiben (vgl. das Vorwort von A. F. Hollemann zur ersten Auflage 1898). Im Hollemann-Richter werden daher technisch bedeutungsvolle Gebiete oft nur in ihren Grundzügen geschildert. A. Giller (Wiesbaden)

Tabellarische Darstellung zur Anwendung von Radioisotopen. Von M. v. Ardenne-Dresden. 60 Seiten (Berlin 1957, Deutscher Verlag der Wissenschaften). Preis: geb. DM 13,20.

Der Verfasser gibt in Tabellenform eine Übersicht über die Anwendung von radioaktiven Isotopen in Medizin, Biologie, Botanik, Landwirtschaft, Physik, Chemie und Technik, unterteilt nach der Anwendung als Strahlenquellen und als Indikatoren. In einem Anhang werden sechs teils nützliche, teils in losem Zusammenhang mit dem Thema stehende willkürlich ausgewählte Tabellen gegeben. Bei der großen Zahl von Literaturstellen, die bei einem Eindringen in das Gebiet zu bewältigen ist, mag es für den Neuling, der sich orientieren will, und für denjenigen, der die Idee hat, auch mit radioaktiven Isotopen zu arbeiten, recht nützlich sein, rasch zu überblicken, was man schon alles gemacht hat. In dieser Richtung kann man das Büchlein empfehlen. Der Forscher braucht mehr und wird wenig Nutzen davon haben. Auf einen Mangel darf hingewiesen werden. Es ist für den Benutzer sehr mühsam, wenn mit loc. cit. zitiert wird; er muß dann die ganze Tabellenreihe rückwärts verfolgen, bis er vielleicht das richtige Zitat findet. W. Walcher (Marburg)

Zur Besprechung eingegangene Bücher (Besprechung vorbehalten)

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion: Tiefenphysik, Folge 1. 118 Seiten mit 40 Abbildungen. (Leipzig 1958, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G.) Preis: kart. DM 18.—.

Schönberg, A.-Kairo: Präparative organische Photochemie. (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 6.) XII, 274 Seiten mit 15 Abbildungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 58.—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

*Kenny, W. D. (Univ. of Minnesota, USA). **Zusammenhang zwischen Energie und neuer Oberfläche. 7. Langsames Druckzerquetschen einzelner Glaspartikel.** (Diss. Abstr. 18, 981, 1958; Publ. Nr. 24.668; Dissertation 1957; 173 S.)

Ein einzelner Glaskörper in Form einer Kugel oder eines Zylinders wurde langsam zwischen den flachen Backen einer hydraulischen Presse gequetscht, bis der Körper zerfiel. Dieser Versuch bildete den Ausgangspunkt einer Untersuchung zur Aufklärung des Zerkleinerungsmechanismus. Man fand, daß bei geringerem mittlerem Energie-

niveau (was einer hohen Spannungskonzentration entspricht) zerdrückte Körper dazu neigen, mehr neue Oberfläche pro Einheit der vor Eintritt des Bruches aufgewendeten gespeicherten Energie zu bilden als solche Proben, die bei hohem Energieniveau (was einer gleichmäßigen Spannung entspricht) zermalm wurden.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

*Broda, A., B. Gawronska, T. Niwinska und S. Polowinski (Inst. of Synthetic Fibres, Lodz, Polen). **Summative Fraktionierung von Polymeren.** (J. Polymer Sci. 29, 183–189, 1958).

Das Problem der systematischen Fehler von Fraktionierungsmethoden, sowie die Abhängigkeit der Fehler von der Selektivität der Trennung wird diskutiert. Die experimentellen Fraktionierungsergebnisse, die nach den Methoden der summativen und der sukzessiven Fraktionierung erhalten wurden, werden mit den Resultaten einer theoretischen Analyse verglichen. Um die Polydispersitäten zu vergleichen, soll die Anwendung der summativen Fraktionierungsmethode allein ausreichend sein, da die Ergebnisse dieser Methode nur von der Trennschärfe abhängen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Kossler, I. und J. Krejsa* (Phys. Chem. Dept. of the Czechoslovak Acad. of Sci., Prag, Tschechoslowakei). **Das „Inversions“-Phänomen bei der Thermodiffusion von Lösungen hochpolymerer Stoffe. (J. Polymer Sci. 29, 69–75, 1958).

Bei Thermodiffusionsversuchen mit Lösungen hochpolymerer Stoffe werden normalerweise Apparaturen verwendet, die eine obere und eine untere Kammer besitzen. Die Erscheinung der Thermodiffusion verursacht eine Konzentrationszunahme in der unteren und eine entsprechende Abnahme in der oberen Kammer. Gleichzeitig ändert sich das mittlere Molekulargewicht in beiden Kammern, und zwar so, daß in Übereinstimmung mit der Theorie das mittlere Molekulargewicht in der unteren Kammer zunimmt. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen wurde gefunden, daß das durchschnittliche Molekulargewicht zunächst in der oberen Kammer zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt bis zu Werten, die unterhalb des Ausgangswertes liegen. Der entgegengesetzte Vorgang spielt sich in der unteren Kammer ab. Diesem „Inversions“-Phänomen muß Rechnung getragen werden, wenn man die Anwendbarkeit der Thermodiffusion auf die Ermittlung von Verteilungskurven untersuchen will. Eine Abtrennung von Fraktionen niederen Molekulargewichts auf der Grundlage des Inversionseffektes wird von den Verfassern derzeit untersucht.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Freund, L. und M. Daune* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Bestimmung der Verteilungsfunktion eines Polymers in Lösung: Versuch und Vergleich zweier Methoden. (J. Polymer Sci. 29, 161–170, 1958.)

Es wird die Verteilungsfunktion einer Polyvinylalkohol-Probe bezüglich der Sedimentationskonstanten und der Diffusionskonstanten betrachtet. Die erste Verteilung wird aus Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit nach einer Methode von *Baldwin* und *Williams* gewonnen. Um die Verteilung bezüglich der Diffusionskonstanten zu erhalten, wird die experimentelle Kurve einer doppelten *Fourier*-Transformation unterworfen. Die so erhaltenen Verteilungskurven werden einem Vergleich unterzogen, und es wird der Versuch gemacht, die Molekulargewichtsverteilungskurve zu erhalten.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Gordon, M. und B. M. Grieverson* (Little Res. Inst. Inveresk, Midlothian, und Coll. of Sci. and Technol., Manchester 1, Großbritannien). **Rückprall-Relaxationsspektren und Grundsätzliches über die Geschwindigkeitskonstanz isoelektischer Nachbehandlungsreaktionen. (J. Polymer Sci. 29, 9–35, 1958.)

Ein Apparat zur raschen Messung des Rückfederungskoeffizienten in Abhängigkeit von der

Temperatur durch den Aufschlag einer Stahlkugel auf Proben von Polymeren wurde konstruiert. Solche Messungen, bei denen die beim Stoß aufgenommene Energie gegen die Temperatur aufgetragen wird, beschreiben sogenannte Rückprall-Relaxationsspektren. Das Maximum der Energieabsorption wird durch thermische Nachbehandlung der Proben zu höheren Temperaturen verschoben. Die Kinetik dieser Reaktionen läßt sich, wenn die Nachbehandlung einen Gleichgewichtszustand erreicht hat, durch die Theorie der Relaxationsvorgänge erklären. Eine mehr dem Problem angepaßte Technik ist die isoelektische Messung der Verschiebung des Maximums, d. h. die Messung der Zeitabhängigkeit der Temperatur, die erforderlich ist, um die Rückprallhöhe konstant zu halten. Die isoelektische Annäherung an das Gleichgewicht führt bei konstantem Rückprall über große Temperaturbereiche zu konstanter Geschwindigkeit der Verschiebung des Absorptionsmaximums, was dadurch erklärt wird, daß sowohl elastischer Rückprall als auch thermische Nachbehandlung (chemische Vernetzung) beide von der Relaxationsgeschwindigkeit der Kettensegmente abhängen. Die Theorie wird an den Nachbehandlungsreaktionen von Epoxyden, Polyester, Harnstoff-Formaldehyd und Phenol-Formaldehyd-Harzen erläutert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bevington, J. C.* (The Chem. Dept., The Univ., Birmingham 15, Großbritannien). **Arbeiten mit markierten Initiatoren. (J. Polymer Sci. 29, 235 bis 243, 1958.)

Die Anwendung isotonenmarkierter Reagenzien hat wesentlich dazu beigetragen, viele Polymerisationsvorgänge, namentlich die Startreaktionen, zu erforschen. Eine der bedeutendsten Anwendungen besteht in der Aufklärung des Startes sensibler Polymerisationsvorgänge. Versuche mit Azoisobutyronitril und C-14-Benzoylperoxyd werden eingehend behandelt. Es zeigt sich hierbei, daß es möglich ist, die Startgeschwindigkeit der Polymerisationsreaktion genau zu bestimmen, ebenso die Reaktionsfähigkeit ungesättigter Verbindungen gegenüber dem Benzoylradikal. Zum Schluß werden ausführlich vorläufige Versuche mit N-Nitrosoacetanilid als Quelle für freie Radikale beschrieben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Nichol, J. C., E. B. Dismukes u. R. A. Alberty* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, USA). **Systeme schwacher Elektrolyte mit wandernden Zonen analog der Elektrophorese zweier Proteine. (J. Amer. Chem. Soc. 80, 2610–2615, 1958.)

Theoretische und experimentelle Untersuchungen von Systemen niedermolekularer schwacher Elektrolyte mit wandernden Zonen, die denen der Elektrophorese von zwei Proteinen analog sind, wurden durchgeführt. Die Theorie wird auf das System Asparaginat-Glutamat in Acetatpuffer angewendet unter Bedingungen, bei denen die Bestandteile nur als ungeladene Säuren oder als einwertige Anionen in sinnvoller Konzentration vorliegen. Die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen bei Durchfluß eines Stromes wird vorausberechnet. Aus den vorausgesagten Änderungen des Brechungsindex innerhalb der wandernden Zone werden die scheinbaren Analysen der Asparaginat-Glutamat-Mischungen berechnet. An Hand der experimentellen Daten von *Longworth* werden die hier erhaltenen theoretischen Ergebnisse geprüft.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

Nichol, J. C. u. L. J. Gosting* (Dept. of Chem., Univ. of Wisconsin, USA). **Reihenlösungen der Dole-Gleichungen und Folgerungen für elektro-phoretische Analysen. (J. Amer. Chem. Soc. 80, 2601-2609, 1958.)

Es werden Ausdrücke für das scheinbare refraktometrische Verhältnis von mehreren Komponenten in Lösungen starker Elektrolyte abgeleitet, wie man sie aus Untersuchungen mit wandernden Zonen bestimmen kann. Die Ableitungen gründen sich auf die Theorie der wandernden Zonen von *Dole* und sind in ihrer Anwendung auf elektro-phoretische Messungen ähnlich denen, die man für die Analyse von Proteinmischungen in Pufferlösungen verwendet. Es wird gezeigt, daß sich das scheinbare Verhältnis für eine „Protein“-Komponente nicht allgemein dem wahren refraktometrischen Verhältnis annähert. Graphische Vergleiche des scheinbaren und tatsächlichen Verhältnisses für zwei repräsentative Systeme mit vier Ionenarten demonstrieren die Geschwindigkeit, mit der die Reihenlösungen nach der exakten *Dole*-Theorie konvergieren. Vorausgesagte und beobachtete scheinbare refraktometrische Verhältnisse für beide Systeme werden verglichen und die Einflüsse von Ionenbeweglichkeit und Brechungsinkrement auf den Unterschied zwischen wahren und scheinbarem Verhältnis diskutiert.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

Bach, G.* (Physiol. Inst. d. Justus-Liebig-Univ., Gießen). **Kritisches zur mathematischen Darstellung der Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur. (Pflügers Arch. ges. Physiol. 266, 447, 1958.)

Aufgrund theoretischer Erörterungen und anhand praktischer Beispiele wird gezeigt, daß die übliche Methode zur Bestimmung der Reaktionsbeschleunigung bei Temperatursprüngen von 10° bei nicht exponentiellen Temperaturfunktionen nach der Formel von *R. Planck* (Pflügers Arch. ges. Physiol. 239, 74, 1938) falsch ist. Es wird ein Verfahren angegeben, das die Bestimmung dieses Koeffizienten auch bei nicht exponentiellen Temperaturfunktionen gestattet, ferner eine Methode zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur aus temperaturabhängigen Werten dieser Reaktionsbeschleunigung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Breton, E. J.* (The Univ. of Florida, USA). **Fließen von Wasser und Ionen durch unvollkommene Osmometermembranen. (Diss. Abstr. 18, 822, 1958; Publ. Nr. 25.409; Dissertation 1957; 106 S.)

Zelluloseacetat verhält sich dann als wirksame semipermeable Membran in salzhaltigem Wasser, wenn dieser Stoff hinreichend komprimiert wurde, um die Diffusion von Salzen genügend zu verzögern, wie durch Messung des Widerstandes gegenüber spezifischen Ionen, die nicht mit der Membran kombinieren können, festgestellt wurde. Die Diffusionsgeschwindigkeit der H_3O^+ ist wesentlich größer, da solche Wasserstoffbrücken mit Zelluloseacetat eingehen können; diese Geschwindigkeit nimmt auch bei Kompression der Membran kaum ab. Nach einer gewissen Zeit geht allerdings die Membraneigenschaft von Zelluloseacetat wieder verloren, was auf chemische Reaktionen zwischen gelöstem Salz und dem Polymer zurückzuführen ist, die wesentliche Strukturänderungen bewirken können. Es wird gefolgert, daß man dann eine Verbesserung für semipermeable Membranen er-

zielt, wenn man 1. ein Polymer verwendet, das chemisch inert gegen NaCl ist, und 2. innerhalb der Membran den Umfang der zur Bindung von Wasser befähigten Bezirke vergrößert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cerf, R.* (Faculté des Sciences de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Über die Möglichkeit zur Bestimmung von Form, Dimension und Masse einer starren Partikel allein aus Viskositätsmessungen. (J. Chim. Phys. 55, 470 bis 471, 1958.)

Diskussion einer Methode zur Ermittlung von Volumen, Achsenverhältnis und Molekulargewicht starrer Teilchen der Form von Rotationsellipsoiden aus Viskositätsmessungen in Abhängigkeit von Konzentrationsgradienten unter Verwendung theoretischer Eichkurven.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keler-Bačoka, M., Z. Pučar u. M. Petek* (Klinik für innere Krankheiten der Univ. u. Inst. „Ruder Bošković“, Zagreb, Jugoslawien). **Zweidimensionale elektrochromatographische Trennung von Eiweißen, Fetten und Kohlehydraten der pathologischen humanen Seren. (Clin. Chim. Acta 3, 335-342, 1958.)

Bei der elektrochromatographischen Trennung auf Filtrierpapier war grundsätzlich kein Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit zwischen normalen und pathologischen menschlichen Seren festzustellen. Die Kohlenhydrate wanderten stets gemeinsam mit den Proteinen. Die Adsorption der Lipide an Filtrierpapier war dagegen stark verschieden. Aufgrund der Verschiebungen des Lipidbildes wurden pathologische Seren neben dem Normaltypus in 5 pathologische Lipidtypen klassifiziert. Die durch elektrochromatographische Trennung gewonnenen Erkenntnisse erweitern und ergänzen die Ergebnisse der üblichen eindimensionalen Papierelektrophorese.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Levi, A. A.* (Res. Dept., Imperial Chemical Industries Pharmaceutical Division, Hexagon House, Blackley, Manchester 9, Großbritannien). **Gegenstrom-Verteilung: Quantitative Analyse der Ergebnisse, besonders für den Fall unvollständiger Verteilung. (Biochem. J. 69, 516-523, 1958.)

Eine Methode der „kleinsten Quadrate“ wird zur Berechnung der Stoffmenge beschrieben, die sich in einer nur eine einzige Substanz enthaltenden Zone nach Gegenstromverteilung befindet. Diese Methode läßt sich einsetzen zur Ermittlung der „besten Bestimmung“ des Verteilungsverhältnisses der Substanz. Eine zusätzliche Möglichkeit bildet hier die Berechnung der Zusammensetzung von durch Gemische gebildeten Zonen und die Bestimmung des Verteilungsverhältnisses der Komponenten. Dieses Verfahren ist stets anwendbar, wenn in irgendeiner Weise eine meßbare Trennung erzielt wurde. Anwendungsbeispiele (z. T. aus der Literatur) werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Otto, R. E.* (Univ. of Delaware, USA). **Rühren nicht-Newtonscher Flüssigkeiten. (Diss. Abstr. 18, 981, 1958; Publ. Nr. 24.962; Dissertation 1957; 205 S.)

Da die Schergeschwindigkeit einer nicht-Newtonschen Flüssigkeit für die Ermittlung ihres rheologischen oder viskosimetrischen Verhaltens von

Wichtigkeit ist, wurde ein allgemeiner Ausdruck über den Zusammenhang zwischen Antriebsgeschwindigkeit eines Rührers und der Schergeschwindigkeit der Flüssigkeit abgeleitet. Dieser wurde dann zur Interpretation der Daten über den Energieverbrauch in 9 nicht-Newtonschen Flüssigkeiten verwendet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Post, R. E.* (Univ. of Illinois, USA). **Untersuchungen über die Auswertung von Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten mit Anwendung auf heterogene Systeme. (Diss. Abstr. 18, 421, 1958; Publ. Nr. 25.266; Dissertation 1957; Teil I; 132S., für beide Teile.)

Soll die Verteilung der Sedimentationskoeffizienten heterogener Substanzen bei Analysen in der Ultrazentrifuge ausgewertet werden, so sind dazu die Konzentrationsdaten für wesentlich längere Zeiträume erforderlich, als sie ein einziger Sedimentationsversuch liefert, da die Zeitabhängigkeit der Konzentration gegenüber geringen Veränderungen der Verteilungsfunktion ziemlich unempfindlich ist. Es wird deshalb eine Methode beschrieben, die diese Schwierigkeiten umgeht und wobei der Sedimentationsversuch in mehreren Stufen mit kurzzeitigen Unterbrechungen durchgeführt wird. Ein Ausdruck für die Konzentration als Funktion der Gesamtzeit der Sedimentation wurde abgeleitet, der gleiche Periodenlängen und Gesamtzeiten voraussetzt. Eine Prismenzelle zur direkten Konzentrationsbestimmung wird beschrieben, ebenso eine Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten. In letzterem Falle wird die zeitliche Veränderung der Helligkeit des Bildes eines Küvettenabschnittes in bestimmter Höhe verfolgt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Street, N.* (Univ. of Illinois, USA). **Einfache Ableitung einer Gleichung für den Elektroviskoseffekt. (J. Colloid Sci. 13, 288–290, 1958.)

Eine einfache Ableitung einer Gleichung für den Elektroviskoseffekt für das Fließen in Suspensionen wird unter Verwendung der von *Bull* (Kolloid-Z. 60, 130, 1932) angewandten Näherung für das Fließen durch Kapillaren gegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Späth, W.* **Die Beurteilung der Alterung von Kunststoffen durch den Schlagversuch. (Gummi und Asbest 10, 394–396, 1957.)

Für den Zusammenhang der im Schlagbiegeversuch gemessenen Schlagarbeit mit der beim Schlag auftretenden Bruchlast und der zugehörigen Bruchverformung werden aufgrund von Messungen an verschiedenen Werkstoffgruppen vier verschiedene Grundtypen herausgestellt. Durch diese Grundtypen läßt sich die Beeinflussbarkeit der Schlagarbeit durch die infolge Alterung entstehenden Änderungen der mechanischen Eigenschaften darstellen. Die Alterungserscheinungen von glasfaserverstärkten Kunststoffen und von Gießharzen werden diskutiert und in das aufgestellte Schema eingeordnet.

F. Peters (Hagen/W.)

Wolkenstein, T. u. S. M. Kogan* (Inst. de Chimie physique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.) **Lichteinfluß auf Adsorptionsvermögen und katalytische Aktivität von Halbleitern. (J. Chim. Phys. 55, 483–489, 1958.)

Die Mechanismen von Photoadsorption und Photodesorption werden vom Standpunkte der allgemeinen Elektronentheorie der Chemosorption aus

diskutiert. Man fand, daß die Adsorptionsfähigkeit der Oberfläche und das Reaktionsvermögen der adsorbierten Teilchen davon abhängen, ob sie gegenüber der Oberfläche „starke“ oder „schwache“ Chemosorption zeigen, was seinerseits durch die Konzentration der Elektronen und das Vorliegen freier Löcher auf der Kristalloberfläche bedingt ist. Unter dem Einfluß des Lichtes wird diese Konzentration verändert, und dabei erfahren auch die Formen „stärker“ Chemosorption eine Variation, was sich wiederum auf Adsorptionsvermögen und katalytische Aktivität des Halbleiters auswirkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Späth, W.* **Festigkeit und Zähigkeit von Hochpolymeren in Abhängigkeit von der Temperatur. (Gummi und Asbest 11, 24–27, 1958.)

Aufgrund statischer Zerreißversuche an hochpolymeren Stoffen bei verschiedenen Temperaturen werden Betrachtungen über die Abhängigkeit der zur Zerstörung erforderlichen Arbeit von der Temperatur angestellt. Die hieraus abgeleitete glockenförmige Gestalt des im statischen Versuch zu erwartenden Funktionsverlaufes für die aufzubringende Zerstörungsarbeit muß sich auch im Schlagversuch wiederfinden. Diese Folgerung wird wenigstens teilweise bestätigt. Abweichungen können in einfacher Weise gedeutet werden.

F. Peters (Hagen/W.)

van Holde, K. E. u. R. L. Baldwin* (Dept. of Chemistry, Univ. of Wisconsin, Milwaukee, Wis. USA). **Schnelles Erreichen des Sedimentationsgleichgewichts. (J. Phys. Chem. 62, 734–743, 1958.)

Der Hauptnachteil der Methode des Sedimentationsgleichgewichts zur Bestimmung von Molekulargleichgewichten, der hohe Bedarf an Zeit bei Verwendung konventioneller Zellen, wird umgangen durch Verwendung von Zellen mit nur 1 mm und 3 mm Flüssigkeitssäule. Er wird dann, basierend auf der Theorie von *Weaver* und *Mason*, eine Gleichung gegeben, die einen Zusammenhang zwischen der Zeit bis zur Erreichung des Gleichgewichts, der Höhe der Flüssigkeitssäule, dem Diffusionskoeffizienten und einem Parameter liefert. Ferner werden die Effekte der Konzentrationsabhängigkeit für 2-Komponenten-Systeme und der Heterogenität in Bezug auf Molekulargewicht, part. spez. Volumen und differentiales Brechungsinkrement für Multikomponentensysteme berücksichtigt, sowie Gleichungen zur Auswertung der Messungen bei Verwendung von 1 mm- und 3 mm-Zellen entwickelt. Die Theorie wird an Sucrose und Ribonuclease geprüft und bestätigt.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Roe, C. P. u. P. D. Brass* (General Laboratories, Rubber Company, Passaic, N.J., USA). **Die Wachstumsgeschwindigkeit von Teilchen während einer durch Persulfat ausgelösten Emulsionspolymerisation. (J. Polymer Sci. 24, 401–416, 1957.)

Untersuchungen der Wachstumsgeschwindigkeit eines Teilchens in einer Polymerisationsemulsion ergaben, daß diese in Bezug auf Zeit und auch in Bezug auf die wäßrige Konzentration des Initiators konstant ist. Eine positive Abweichung von dieser konstanten Geschwindigkeit konnte jedoch bei Teilchenerweiterung beobachtet werden. Analyseergebnisse deuten auf eine nicht-triviale Abhängigkeit der Polymerisationskinetik von Teilchengröße und Initiatorkonzentration hin.

Theo Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Wall, F. T., R. J. Rubin u. L. M. Isaacson, (Noyes Chem. Lab., Univ. of Illinois, Urbana Ill. USA). **Verbesserte statistische Methoden zur Berechnung mittlerer Moleküldimensionen von Polymeren.** (J. Chem. Phys. 27, 186–188, 1957.)

Es wird eine modifizierte Methode zur Berechnung von mittleren Moleküldimensionen polymerer Stoffe mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine vorgeschlagen. Die Moleküle werden als statistische Knäuel auf der Grundlage des quadratischen Gittermodells diskutiert. Die neue statistische Berechnungsmethode gestattet, die Verteilungsmöglichkeiten der Molekülbausteine auf die einzelnen Gitterplätze – Ringbildungen werden ausgeschlossen – in weit weniger Rechenschritten, als früher benötigt wurden, zu erfassen. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf Probleme allgemeiner Natur wird exemplifiziert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

*Krishnan, R. S., E. S. Jog u. R. Srinivasan. **Optische Spannungskoeffizienten verschiedener Proben von SiO₂ im Glaszustand.** (Nature 181, 692–693, 1958.)

Die optischen Spannungskoeffizienten verschiedener Glasproben differieren zwar hinsichtlich ihres absoluten Betrages etwas, doch ist ihre Dispersion (gemessen bei 25 Wellenlängen zwischen 2200 und 5400 Å) praktisch die gleiche. Durch Neutronenbestrahlung steigt der Wert der optischen Spannungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge etwas an. Man vermutet, daß dieser Effekt durch Herabsetzung der Homogenität der Präparate unter dem Einfluß der Neutroneneinwirkung bedingt sei.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Tsuchikura, H. u. K. Ichige (Hitachi Central Res. Lab., Kobubunji, Tokyo, Japan). **Beobachtung von Metallschnitten mit dem 300 kV-Elektronenmikroskop.** (Nature 181, 694–695, 1958.)

Mit einem verbesserten MINOT-Mikrotom unter Verwendung eines Latta-Hartmann-Glasmessers hergestellte ultradünne Schnitte von Aluminium, Kupfer, Stahl wurden mit dem 300 kV-Elektronenmikroskop beobachtet. Da selbst 300 kV-Elektronen Schnitte von nur 0,5 µ Stärke nicht zu durchdringen vermögen, wurden diese nochmals in Salzsäure oder KCN-Lösungen abgeätzt. Dieses Verfahren ermöglicht nicht allein die Herstellung noch dünnerer Schnitte, sondern eignet sich auch zur Beseitigung der Restspannung in den Primärschnitten. Elektronenmikroskopische Bilder der drei untersuchten Metalle werden den entsprechenden Beugungsdiagrammen gegenübergestellt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Krause, A., A. Lewandowski u. K. Forecka (Inst. f. anorg. Chem. u. Inst. f. allg. Chem. d. Univ. Poznan, Polen). **Über die Herstellung des Goethits aus dem röntgenamorphen Orthoferrihydroxyd durch Impfen mit einem Keimgel.** (Roczniki Chemii 30, 51–58, 1956.)

Die Alterung des röntgenamorphen Orthoferrihydroxydgeles im alkalischen Medium führt zum röntgenkristallinen Goethit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), wobei zunächst $\alpha\text{-FeOOH}$ entsteht, was als Keimsubstanz der kristallinen Goethitphase anzusehen ist. Es wurde nun versucht, durch Impfung mit Hilfe eines derartigen Keimgels die Alterung des Orthoferrihydroxydgeles und damit die Goethitbildung

im alkalischen Medium zu beschleunigen. Damit hatte man auch Erfolg, wenn man mit der Impfschubstanz genügend schnell auf das alternde Orthoferrihydroxyd einwirkte, wie z. B. wenn man das in 1n- bis 3n-NaOH befindliche Mischgel 5–15 min lang kochte. Neben dem Alter der Impfschubstanz wird der erzielbare Goethitüberschuß auch durch deren Menge beeinflusst; diese beiden Größen sind voneinander abhängig. Die Wirkung des Keimgels wird auf seine formkatalytische Wirkung bei der Polymerisation des Orthoferrihydroxyds in kochender NaOH-Lösung zurückgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Appel, W. u. G. Scheibe (Phys.-chem. Inst. der T.H. München). **Über die Bildung reversibler Polymerisate des Pseudoisocyanins durch polare kettenförmige Hochpolymere (Heparin) I.** (Z. Naturforsch. 13 b, 359–364, 1958.)

Durch spektralphotometrische Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß Hochpolymere mit negativen Gruppen (SO_3^- - und COO^- -Gruppen) das Pseudoisocyanin in verdünnter wäßriger Lösung in reversible Aggregate mit einer charakteristischen schmalen Absorptionsbande verwandeln können. Die Lage dieser Bande weist geringe Unterschiede auf, je nachdem, ob mit Heparin, Chondroitinschwefelsäure, Hyaluronsäure oder Polyäthylensulfonsäure gearbeitet wurde. Elektrostatische Anziehung zwischen Farbstoffkation und der negativen Substituentengruppe wird für das Zustandekommen der Aggregate verantwortlich gemacht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Singh, R. S., S. C. Tripathi u. S. Prakash (Chem. Labs., Univ. of Allahabad, Indien). **Konduktometrische Untersuchung der Komplexbildung von Thorium mit kolloidalem HgII-sulfosalicylat.** (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika 1, Nr. 2, 1958; 6 S.)

Die Komplexbildung zwischen Thorium und kolloidalem HgII-sulfosalicylat wurde im sauren Medium konduktometrisch verfolgt. Die entstehende Verbindung ist farblos. Die Chelatbildung erfolgt über Ersatz des Phenolwasserstoffes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

*Brown, J. (Hornby, Oakley Road, Cheltenham, Glos., Großbritannien). **Löslichkeit langkettiger Amine in Wasser.** (J. Colloid Sci. 13, 286 bis 287, 1958.)

Löslichkeitsbestimmungen für Decylamin, Dodecylamin und Tetradecylamin wurden bei Temperaturen zwischen 21° und 24° im pH-Bereich zwischen 7 und 11 durch potentiometrische Titration durchgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Raganayaki, S. u. K. Bahadur (Chem. Dept. Univ. of Allahabad, Indien). **Photosynthese von Aminosäuren in wäßrigen CO₂-Lösungen bei Gegenwart von kolloidalem Molybdänoxyd.** (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika 1, Nr. 2, 1958; 3 S.)

Wird eine sterile, kolloidale Molybdänoxyd enthaltende wäßrige CO₂-Lösung dem Lichte einer 1000-Watt-Lampe ausgesetzt, so tritt Bildung von Glycin, Alanin, Asparaginsäure und Norleucin ein. Die beiden ersten Aminosäuren entstehen in ziemlich guter Ausbeute.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Kennedy, J., E. S. Lane u. B. K. Robinson (Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Berks., Großbritannien). **Synthese von metallkomplexbildenden Polymeren. I. Phosphorylierte Polymere.** (J. Appl. Chem. 8, 459–464, 1958.)

Beschreibung der Synthese von Monomeren und Polymeren phosphorylierter Allylester und Diskussion einiger Faktoren, die die Allylester-Polymerisation steuern.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Kennedy, J. u. G. E. Ficken (Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Berks., Großbritannien). **Synthese von metallkomplexbildenden Polymeren. II. Phosphonamide und α -Aminophosphonatpolymere.** (J. Appl. Chem. 8, 465–467, 1958.)

Eine Reihe von Aminophosphonatharzen, die die komplexbildende amphotere Gruppe $\text{—NR—CR}_2\text{—P(O)(OH)}_2$ enthalten, wurde auf verschiedenen Wegen synthetisiert, wobei sich ein Adsorptionsvermögen der Größenordnung von 1 bis 2,3 Milliäquivalent/Gramm des trockenen Harzes (Natriumform) für Kupferionen ergab. Dialkylphosphonamide und Dialkyl- α -Aminoalkylphosphonat-ester waren bei Verwendung gebräuchlicher Katalysatoren nicht zur Bildung von festen Polymeren in der Lage.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Narita, K., S. Fujiwara u. S. Murasawa (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Ochanomizu Univ., Bunkyo, Tokyo, Japan). **Fraktionierungsmethode für Oligosaccharide nach der Molekülgröße.** (Bull. chem. Soc. Japan 31, 381–387, 1958.)

Beschreibung einer Fraktionierungsmethode für Peptide nach den Größen der hydratisierten Molekel unter Ausnutzung des Molekelsiebeeffektes von Ionenaustauscherharzen des Sulfonsäuretypus, wie z. B. DOWEX 50. Das Verhalten einiger Aminosäuren, Peptide und partieller Proteinhydrolysate gegen Molekelsiebe wurde gleichfalls untersucht. Die verschiedenen Faktoren zur Kontrolle der Fraktionierung von Substanzen durch „Molekelsiebe“ werden diskutiert.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Sobard, M. A. (Centre de Recherches de St. Gobain, Antony, Frankreich). **Copolymerisation von Schwefeldioxyd und Olefinen.** (J. Polymer Sci. 29, 275–280, 1958.)

Es wird unter der Einwirkung von γ -Strahlen eine Radiopolymerisation von äquimolekularen Gemischen von Schwefeldioxyd und Olefinen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Im Falle des Systems Buten-Schwefeldioxyd gibt es eine obere Grenztemperatur von 63°C, oberhalb der die Geschwindigkeit der Copolymerisation praktisch Null ist. Die radikalisch verlaufende Reaktion dieses Paares zeigt, wenn sie in Gegenwart verschiedener Peroxyde abläuft, einen gewissen, nur von der Natur des Katalysators abhängigen Temperaturbereich, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit einen Maximalwert hat.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Patat, F. u. H. Sinn (Inst. f. chem. Technologie d. Techn. Hochsch. München). **Über Komplexpolymerisation als neuen Polymerisationstyp.** (Naturwiss. 45, 312, 1958.)

Wie bei Fermentpolymerisationen (Patat: Monatsh. Chem. 88, 560, 1957) kommt auch beim Polymerisieren von α -Olefinen dieser andere Typ vor.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Bristow, G. M. (British Rubber Producers' Res. Ass., 56 Tewin Road, Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Polymerisation von Allylmethacrylaten. 2. Substituierte Allylmethacrylate.** (Trans. Far. Soc. 54, 1064–1068, 1958.)

Die im ersten Teil beschriebene Methode zur Bestimmung der relativen Reaktionsfähigkeit zweier monomeren Gruppen eines bifunktionellen Polymeren wurde auf fünf verschiedene substituierte Allylmethacrylate angewandt, und zwar wurden α -Methallyl-, β -Methallyl-, γ -Methallyl-(Crotyl-), β -Chloroallyl- und Allylcarbinyl-methacrylate untersucht. Die Werte für die Reaktivitätsverhältnisse analoger Systeme, die zum Vergleich herangezogen werden konnten, zeigten sich in guter Übereinstimmung mit den erhaltenen Ergebnissen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Csürös, Z., I. Géczy, B. Zsuffa u. E. Erdős (Inst. f. organ.-chem. Technol. d. Techn. Univ. Budapest, Budapest, Ungarn). **Untersuchungen mit Katalysatoren XX. Katalytische Hydrierung und Polymerisation als konkurrente Reaktionen II. Heterogene katalytische Redoxpolymerisation des Acrylnitrils.** (Makromol. Chem. 27, 171–179, 1958.)

Untersuchungen der heterogen katalysierten Redoxpolymerisation des Acrylnitrils zeigten, daß die maximale Ausbeute 80% beträgt. Das Molekulargewicht der Produkte liegt je nach den Bedingungen zwischen 15000 und 380000. Die Bedeutung der Menge und Anfangskonzentration von Katalysator und Monomerem wurde festgestellt. Als katalytisch wirksam zeigten sich von den Perverbindungen nur die Persulfate, von den heterogenen Katalysatoren nur die Palladium-haltigen. Die Beeinflussung des Molekulargewichts durch den pH-Wert des Mediums wird aufgezeigt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Csürös, Z., I. Géczy u. B. Zsuffa (Inst. f. organ.-chem. Technol. d. Techn. Univ. Budapest, Budapest, Ungarn). **Untersuchungen mit Katalysatoren XXI. Katalytische Hydrierung und Polymerisation als konkurrente Reaktionen III. Kinetik und Mechanismus der heterogenen katalytischen Redoxpolymerisation des Acrylnitrils.** (Makromol. Chem. 27, 180–191, 1958.)

Bei der Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger Lösung, die durch Kaliumsulfat und Palladium katalysiert wurde, wurden folgende Gesetzmäßigkeiten ermittelt:

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation ist proportional der Zeit und der Wurzel aus der Persulfatkonzentration. Sie erreicht bei bestimmter Monomerenkonzentration ein Maximum. Der Polymerisationsgrad des Polymeren erhöht sich mit dem Fortschreiten der Reaktion. Sein Reziprokwert ist ebenfalls proportional der Wurzel aus der Persulfatkonzentration. Hieraus werden Folgerungen für die Kettenabbruchreaktion gezogen. Der Mechanismus der Auslösung der Kettenreaktion und der Kettenübertragung werden anhand der gefundenen Gesetzmäßigkeiten diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Rassweiler, J. H. (Univ. of Illinois, USA). **Polymeres Phthalocyanine.** (Diss. Abstr. 18, 403–404, 1958; Publ. Nr. 25269; Dissertation 1957; 117 S.)

Polymere von Kupfer-, Molybdän- und Kupfer-Molybdän-Phthalocyanin wurden hergestellt und durch ihre Löslichkeit in Dimethylformamid und Pyridin, sowie durch die Bestimmung ihrer rela-

tiven Viskositäten charakterisiert. Letztere Größen wurden in Dimethylformamid und Chloroform bestimmt, nachdem die Polymeren durch reversiblen Oxydation in Lösung gebracht waren. Die Polymeren waren nicht flexibel, sondern man erhielt sie als blaugrüne oder als schwarze Pulver. Sie waren bei 215° und 11 mm Hg geraume Zeit stabil. Bei der thermischen Analyse bei 350° erwiesen sich die linearen Polymeren als etwa doppelt so stabil wie Folien aus Polymeren von Pyromellitsäure oder als Kupfer-phthalocyanin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Zilkha, A., M. Albeck u. M. Frankel (Hebrew Univ., Jerusalem, Israel). **Anionische Polymerisation von Vinylmonomeren. Demonstrationsversuch.** (J. chem. Educ. **35**, 345-346, 1958.)

Als Demonstrationsbeispiel für eine Blitzpolymerisation eignet sich die Polymerisationsreaktion von Styryl unter Verwendung von Lithiumbutyl, die nach einem Anionenmechanismus erfolgt. Ausführungsanleitungen werden gegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Zilkha, A., N. Calderon, J. Raboni u. M. Frankel (Hebrew Univ., Jerusalem, Israel). **Polymerisation von Äthylen bei Atmosphärendruck. Demonstration unter Verwendung eines ZIEGLER-Katalysators.** (J. chem. Educ. **35**, 344-345, 1958.)

Beschreibung einer ungefährlichen und leicht durchführbaren Vorlesungsdemonstration der Polymerisation von Äthylen bei Atmosphärendruck unter Verwendung eines aus Lithiumamyl und $TiCl_4$ hergestellten Ziegler-Katalysators. Dieses Experiment veranschaulicht einerseits den neuen Typus heterogener, stereospezifischer Katalysatoren sowie auch die Polymerisation von Äthylen oder α -Olefinen zu isotaktischen Niederdruckpolymeren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Breitenbach, J. W. u. H. Frittm (Chemische Institute der Univ. Wien, Österreich). **Azoxyverbindungen als photochemische Radikalquellen.** (J. Polymer Sci **24**, 300-301, 1957.)

Der photochemische Reaktionsmechanismus der Mischpolymerisation von monomeren Vinylverbindungen mit m,m' -Azostyrol und m,m' -Azoxystryrol wird untersucht. Dient Acrylnitril als Monovinylkomponente, so zeigt es sich, daß bei Bestrahlung mit langwelligem UV sowohl ohne als auch mit Zusatz von Azostyrol keine Polymerisation angeregt wird, während Azoxystryrol unter gleichen Bedingungen eine sofortige Reaktion erkennen läßt. Daß der Sitz der Wirksamkeit die Azoxygruppe selbst ist, bestätigen Versuche mit Azoxybenzol. Azobenzol bleibt ohne Wirkung. Eine Polymerisationshinderung wird dadurch ausgeschlossen, daß die durch Azoxybenzol angeregte Polymerisation auch bei Gegenwart von Azobenzol glatt abläuft.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

e) Mineralogie und Kristallographie

*Ham, G. A. (S. T. Baker Chemical Company, Philippsburg, N.J., USA). **Anomales Verhalten von Vinylidencyanid bei der Mischpolymerisation.** (J. Polymer Sci. **24**, 349-352, 1957.)

Eine kritische Betrachtung aller verfügbaren Copolymerisationsdaten von Monomeren mit CH_2 -Doppelbindungen legt den Schluß nahe, daß nur Acrylnitril eine abstoßende Wirkung gegenüber dem Additionsmonomeren und auch gegenüber

Mischpolymeren, die höhere Anteile des gleichen Monomeren enthalten, aufweist. Inwieweit Vinylidencyanid ein ähnliches abnormales Verhalten bei der Copolymerisation zeigt, wird an sechs Systemen untersucht. Die jeweiligen Partner des Vinylidencyanids sind: Methyl-chloracrylat, Methyl-methacrylat, Acrylsäure, 2,5-Dichlorstyrol, Vinylidenchlorid, 2-Chlor-butadien-cyanid. Eine theoretische Begründung des abweichenden Verhaltens wird durch die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Tufts, B. J. u. J. P. Lodge, Jr. (Cloud Phys. Project, Dept. of Meteorol., Univ. of Chicago, Chicago 37, Ill., USA). **Chemische Identifizierung von Haliden und Sulfaten in submikroskopischen Partikeln.** (Anal. Chem. **30**, 300-303, 1958.)

Mit einer modifizierten Tüpfelmethode können einzelne Halid-Partikel bis zu 50 Å hinunter und Sulfat-Partikel bis zu 1000 Å mit Hilfe des Elektronenmikroskopes bestimmt werden. Jede Partikel gibt eine charakteristische Tüpfelreaktion mit dem betreffenden Substrat. Die Größe des erhaltenen Fleckens ist angenähert linear proportional der Größe der ursprünglichen Partikel. Man kann hieraus die Größenverteilung und die Zahl der Teilchen für jede Art bestimmen. Die Proportionalitätsfaktoren für die Abhängigkeit der Fleckgröße von der Teilchengröße werden ermittelt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

*Dalgliesh, C. E. (Postgraduate Med. School, Ducane Road, London, W. 12, England). **Anwendungen der Schablonentheorie auf die Proteinsynthese.** (Rec. trav. chim. **77**, 634-655, 1958.)

Der Aufbau spezifischer Proteinstrukturen bei der Biosynthese des Eiweißes kann vernünftig erklärt werden, wenn man die Fähigkeit der Makromoleküle - vorausgesetzt, daß diese aus mehr als einigen wenigen unterscheidbaren monomeren Formen gebildet werden -, Aufschluß zu geben, ausnutzt. Bei solchen „Schablonen-Mechanismen“ kann die Schablone entweder eine zeitliche oder räumlich aufeinanderfolgende Reaktionsserie vorherbestimmen. Im letzteren Falle nimmt man gewöhnlich die Bildung eines Negativs des Proteins an, wobei eine Nukleinsäure die komplementäre Rolle spielt.

Mögliche Schablonen-Mechanismen für die Proteinsynthese werden in allgemeiner Form entworfen und einige kinetische Folgerungen daraus betrachtet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Chantrenne, H. (Lab. de Chim. biol., Faculté des Sci., Univ. Libre de Bruxelles, Brüssel, Belgien). **Nukleinsäure-Stoffwechsel und induzierte Enzymbildung.** (Rec. trav. chim. **77**, 586-601, 1958.)

Die Beziehung zwischen Nukleinsäure-Stoffwechsel und Enzymbildung wird im Lichte neuerer Untersuchungsergebnisse des Verfassers diskutiert. Eine Hemmung der Enzymsynthese durch Purin- oder Pyrimidin-Verbindungen beruht wahrscheinlich mehr auf einer Wechselwirkung mit dem Stoffwechsel der Oligonukleotide als auf der Bildung spezifischer RNS-Schablonen. Die enzymatische Induktion in ruhender Hefe geht mit Änderungen der physikalischen Eigenschaften einiger Ribonukleinsäure-Fractionen einher.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Askonas, B. A. (Nat. Inst. for Med. Res., Mill Hill, N. W. 7, USA). **Proteinsynthese in der Säugerzelle mit besonderer Berücksichtigung der Antikörperbildung.** (Rec. trav. chim. 77, 611–622, 1958.)

Die neuesten Arbeiten über die Protein-Biosynthese in Säugetier-Zellsystemen werden besprochen. Als Beispiel für ein spezifisches Protein wurde ein Antikörper-Eiweiß und seine Bildung und Sekretion in Gewebeteilen lymphoider und reticuloendothelialer Organe immunisierter Tiere untersucht. Zu dem Inkubationsmedium zugegebene ^{14}C -Aminosäuren traten in intrazellulären Antikörpern nach einer Wartezeit von 10–15 Min. auf, woraus man schließen kann, daß der Antikörper zunächst an subzelluläre Partikel gebunden gebildet wird. Erst nach über 30 Min. wird der neugebildete indizierte Antikörper von der Zelle in extrazelluläres Medium abgeschieden.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Gale, E. F. (Med. Res. Council Unit for Chem. Microbiol., Dept. of Biochem., Univ. of Cambridge, England). **Ein neuer, bei der Aminosäure-Inkorporation und Nukleinsäure-Synthese auftretender Faktor.** (Rec. trav. chim. 77, 602–610, 1958.)

Es wird über Darstellung und Wirkung eines „Inkorporationsfaktors“ (IF) berichtet, der die Inkorporation einzelner Aminosäuren in eine von Nukleinsäuren weitgehend befreite Zellsubstanz in gleichem Maße beschleunigt wie Nukleinsäure selbst. Die Bildung von RNS, die durch die Inkorporation von Adenin in die RNS-Fraktion messend verfolgt werden kann, erfordert eine vollständige Mischung von Aminosäuren, natürlichen Purinen, Pyrimidinen, DNS und dem IF-Präparat. Bei der Proteinsynthese hat der IF keinen Einfluß auf die Wirkung der RNS oder ihre Bildung bei der Synthese. Dies scheint anzudeuten, daß der Faktor mehr an der Bildung der RNS und der Rolle der Aminosäuren bei dieser Synthese als an einer Proteinsynthese per se beteiligt ist.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Hoagland, M. B. (The John Collins Warren Lab. of the Huntington Mem. Hosp. of Harvard Univ. at the Massachusetts General Hosp., Boston, Mass., USA). **Über eine enzymatische Reaktion zwischen Aminosäuren und Nukleinsäuren und ihre mögliche Rolle bei der Proteinsynthese.** (Rec. trav. chim. 77, 623–633, 1958.)

Untersuchungsergebnisse werden mitgeteilt, die nähere Einzelheiten bei den intermediären Schritten der Proteinsynthese betreffen. Bei der Aktivierung von Aminosäuren durch ATP und spezifische Enzyme tritt eine Übertragung der aktivierten Aminosäure von der Adenylsäure auf die RNS ein. Die RNS-Aminosäure scheint anschließend mit mikrosomalen Ribonukleoprotein-Partikeln assoziiert zu werden – durch das Eingreifen von Guanositriphosphat –, worauf die Kondensation von Aminosäuren zum Protein erfolgt.

Diese Arbeitshypothese erfordert noch sehr viel experimentelle Arbeit auf Gebieten, auf denen bessere Beweise für das Eintreten der angenommenen Reaktionen geliefert werden müssen.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Monod, J. (Service de Biochimie Cellulaire, Inst. Pasteur, Paris, Frankreich). **Ein Überblick über die enzymatische Induktion.** (Rec. trav. chim. 77, 569–585, 1958.)

Anhand eines Modells wird der Mechanismus der enzymatischen Induktion unter Berücksichtigung des heutigen, aus experimentellen Untersuchungen ermittelten Wissensstands erläutert. Das Kernstück dieses Modellmechanismus, der auf der Schablonentheorie basiert, ist ein „Pro-Enzym“, dessen Umwandlung eine Freilegung und Aktivierung eines enzyymbildenden Systems, das zur eigentlichen enzymatischen Induktion erforderlich ist, zur Folge hat.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Ott, H. (Med. Univ.-Klinik u. Poliklinik Tübingen). **Austausch von ^{32}P zwischen markierten und unmarkierten Serumlipoproteiden in vitro.** (Z. Naturforsch. 13 b, 365–366, 1958.)

Biologisch mit ^{32}P markierte Serumlipoproteide wurden elektrophoretisch getrennt und mit unmarkierten Serumlipoproteiden in vitro zusammengebracht. Dabei wurde eine Übertragung des Tracerelements zwischen signiertem α_2 -Lipoprotein und unsigniertem β -Lipoprotein in beiden Richtungen festgestellt. Für den Übertragungsmechanismus ist die Rolle eines Fermentes, wahrscheinlich eines Globulines, wesentlich. Die Phosphorübertragungen erklären auch die Diskrepanzen der Halbwertszeiten von ^{32}P - und ^{131}J -markierten Serumlipoproteiden.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Pfleiderer, G., D. Jeckel u. T. Wieland (Biochem. Abtl. d. Inst. f. org. Chem. d. Univ. Frankfurt a. M.). **Über den Wirkungsmechanismus der Milchsäure-dehydrogenasen. II.** (Biochem. Z. 330, 296–302, 1958.)

Starke Zinkkomplexbildner, wie o-Phenanthrolin oder Dithiol sind ohne Einfluß auf die Aktivität von kristallisierten Milchsäuredehydrogenasen verschiedenen Ursprungs. Kleine Mengen von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol dagegen inaktivieren diese Enzyme fast vollständig. Durch DPN und Sulfit läßt sich der Angriff dieses Acylierungsreagens für einige Zeit hintanhalten, der mit großer Wahrscheinlichkeit an den SH-Gruppen der Enzyme einsetzt, wie durch argentometrische Titration vor und nach der Einwirkung gezeigt werden konnte. Die MDH aus Schweineherz enthält 6,5 bis 7,5 SH-Gruppen im Molekül, von denen keine mit Jodacetat, N-Äthylmaleinimid oder Äthylenimin reagiert, von denen aber 3 mit p-Chloromercuribenzoat und alle mit Silberionen oder Dinitrofluorbenzol in Reaktion treten.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Autio, L., V. J. Kärkkäinen u. V. Wartiovaara (Wihuri Forschungsinst., Helsinki, Finnland). **Über den Zusammenhang zwischen Bluteiweißkörper und kolloidosmotischem Druck.** (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 35, 409–417, 1957.)

Beim Vergleich der nach der elektrophoretischen Eiweißanalyse mit den durch direkte Messung nach der Methode von Holm-Jensen (Scandinav. J. Clin. and Lab. Investigation 1, 70, 1949) erhaltenen Werten für den kolloidosmotischen Druck (KOD) in 27 Seren mit unterschiedlichem Proteingehalt ergaben sich erhebliche Abweichungen, sowohl zwischen beiden Methoden, wie auch innerhalb der nach 5 verschiedenen Formeln durchgeführten Berechnungen. In den meisten – doch nicht allen – Fällen war eine Korrelation zwischen dem Albuminanteil und dem KOD festzustellen, während dieser vom Albumin-Globulin-Verhältnis

und den verschiedenen Globulinfractionen anscheinend unbeeinflusst blieb. Die erzielten Ergebnisse ließen erkennen, daß die bisherigen Berechnungsmöglichkeiten für den KOD aus den Konzentrationen der Bluteiweißkörper die direkte Messung nicht zu ersetzen vermögen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Cohen, W., M. Bier u. F. F. Nord (Dept. of Org. Chem. and Enzymol., Fordham Univ., New York, N. Y., USA). **Der Mechanismus der Enzymwirkung.** (Arch. Biochem. Biophys. 76, 204–213, 1958.)

Die Stabilität von saurer Weizenkeim-Phosphatase wird durch einige Faktoren beeinflusst, Am wirksamsten erwiesen sich Kobaltionen als Stabilisatoren für das Enzym unter den untersuchten Bedingungen. Manganionen können je nach der Art des verwendeten Puffers als Stabilisatoren oder Inaktivatoren wirken. Zinkionen stabilisieren zwar das Enzym, aber bewirken doch zunächst ein Absinken der Aktivität um etwa 25%. Komplexbildner erzeugen einen schnellen Aktivitätsverlust, der teilweise durch Zusatz von Kobaltionen wieder aufgehoben werden kann. Offensichtlich wird durch Eisen Inhibierung erzeugt. Doch konnte die Rolle, die dieses Material in der Natur für das Enzym spielt, nicht aufgeklärt werden. Acetylierung des Enzyms führt zur qualitativen Modifizierung der Eigenschaften, wie man das auch von anderen Enzymen her kennt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Rosenfeld, L. (Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Untersuchungen an normalem menschlichen Fibrinogen: Kinetik seiner Reaktion mit Thrombin, seine quantitative Bestimmung, Reinigung und Stabilität.** (Diss. Abstr. 18, 814–817; 1958; L. C. Card No. Mic. 58–744; Dissertation 1952; 92 S.)

Neben eingehender Untersuchung der Kinetik der Reaktion zwischen dem in der Cohn-Fraktion I enthaltenen Fibrinogen und Thrombin und der quantitativen Bestimmung von Fibrinogen im Plasma verschiedener menschlicher Individuen (Abhängigkeit von Alter und Geschlecht) wurde eine Methode zur Gewinnung von sehr reinen Fibrinogenpräparaten aus der Fraktion I unter Verwendung von kaltem Äther und verschiedener pH-Niveaus entwickelt. Einzelheiten siehe Original.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Effinger, A. (Physik.-chem. Inst. d. Univ., Arbeitsgruppe f. physik. Biochemie, Tübingen). **Cu-Ionen als Inhibitoren der anaeroben Säurebildung bei Hefen.** (Naturwiss. 45, 295, 1958.)

Wie bei aerober Hemmung nach R. Guillemet zeigt sich nach dem zeitlichen pH-Verlauf bei verschiedenen Konzentrationen der Cu-Ionen auch anaerob die Hemmung der Säurebildung bei Zehncaries.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Fuhs, G. W. (Hygiene-Inst. d. Univ. Bonn, Medizin.-parasitolog. Abt.). **Untersuchungen an Ultradünnschnitten von Oscillatoria amoena (Kütz.) Gomont.** (Protoplasma 49, 523–540, 1958.)

Die Scheide und die miteinander verbundenen Längs- und Quermembranen der Algenfäden sind zweischichtig, auch das Plasma ist geschichtet (Periode $540 \pm 125 \text{ \AA}$) und zwischen den Schichten querstrukturiert (Periode $110 \pm 15 \text{ \AA}$). Unregelmäßige Körper werden als Cyanophycinkörner gedeutet, das Vorkommen von Chloroplastengrana wahrscheinlich gemacht. H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Biebl, R. u. W. Url (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **UV-Strahlenwirkungen auf Zellen von Allium cepa, besonders deren Chondriosomen und Plastiden.** (Protoplasma 49, 329–352, 1958.)

Schon subletale Dosen wirken innerhalb 24 Std. schädigend auf Plasmaströmung und Permeabilität; die Empfindlichkeit der Zellkomponenten nimmt ab in der Reihe: Chondriosomen > Proplastiden > Kern > Cytoplasma > Tonoplast.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Uriel, J. (Service de Chimie Microbienne, Institut Pasteur, Paris, Frankreich). **Quantitative Interpretierung der bei Elektrophorese in Agar-Agar gewonnenen Ergebnisse. 2. Proteine und Lipoproteine des normalen menschlichen Serums.** (Clin. Chim. Acta 3, 384–396, 1958.)

Serum- und Lipoproteine wurden nach der elektrophoretischen Trennung in Agar-Agar densitometrisch bestimmt. Methoden zur Berechnung der elektrophoretischen Beweglichkeit der Proteine in Agar-Agar und Auswertung des densitometrischen Diagrammes des normalen Serums werden beschrieben, wobei das Hauptaugenmerk auf die quantitative Analyse der Proteinkonstituenten gelegt wird. Die in Agar-Agar erzielten Ergebnisse stimmen ziemlich gut mit den bei der Elektrophorese in flüssigem Medium oder bei anderen Zonenelektrophoreseverfahren gewonnenen überein. Es wird vermutet, daß sich das Verhältnis zwischen zwei durch Elektrophorese in Agar-Agar getrennten Gruppen von Lipoproteinen als Index zur Erkennung pathologischer Veränderungen ausnützen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Perner, E. S. (Botan. Inst. d. Univ. Münster). **Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Cytomorphologie des sogenannten „Golgsystems“ in Wurzelzellen verschiedener Angiospermen.** (Protoplasma 49, 407–446, 1958.)

Im hyalinen Cytoplasma wird neben einer Netzstruktur eine Vielheit statistisch ungeordnet verteilter Lamellen mit hohem elektronenoptischem Kontrast (Durchm. $0,4\text{--}1,0 \mu$, Dicke $0,1 \mu$) gefunden, welche zum Rande hin in „Golgränula“ übergehen. Die Befunde erstrecken sich auf Unterschiede bei einer Reihe von Arten und verschiedener Entwicklungsphasen der Zellen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Sitte, P. (Innsbruck, Schiller-Str. 21, Österreich). **Die Ultrastruktur von Wurzelmeristemzellen der Erbse.** (Protoplasma 49, 447–522, 1958.)

Die Elektronenmikroskopie von Dünnschnitten in Plexiglas eingeschlossener, zuvor mit OsO_4 oder Formaldehyd fixierter Wurzelspitzen ergibt im eigentlichen Plasma keine Strukturauflösung. Darin verteilt werden Gebilde nach Art von Höflers Meiosomen beobachtet, das Vorkommen von Struggers Cytonemata aber nicht bestätigt. Im Plasma älterer Zellen kommt ein Retikulum, teilweise als Ergastoplasma, vor. Tonoplast und Plasmalemma werden von $75 \text{ \AA}$ dicken Membranen gebildet. Es finden sich auch wie in tierischen Zellen Golgi-Membranonen, doch bleibt die Vakuomtheorie unbestätigt. Mitochondrien und Proplastiden sind von dreischichtigen Membranen umgeben, die aber entgegen Sjöstrand außen lipoidisch, in der Mittellage proteinisch sein sollen. Im Nucleolus des Kernes liegen, oft in Reihen angeordnet, kugelige Teilchen ähnlich Meiosomen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Urban, R. (Zweigstelle Rosenhof d. Max Planck Inst. f. Züchtungsforsch. [Erwin-Baur-Inst.], Ladenburg b. Heidelberg). **Über Flavonoide und Oxyzimtsäuren in Beta-Rüben.** (Naturwiss. 45, 291–292, 1958.)

Papierchromatographisch werden nach absteigendem Verfahren 6 Flavonoide und 5 Oxyzimtsäuren neben Betaninen und Flavocyaninen nachgewiesen. Sprühreagenzien: AlCl_3 und *Benedicts* Reagenz, Trennung mit *Partridge*-Gemisch in Nordströmscher Vereinfachung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Keller, R. (New York, N.Y., USA). **Neue Befunde über die Elektrizität im Cytoplasma.** (Protoplasma 49, 557–559, 1958.)

In der lesenswerten Mitteilung finden sich eine Reihe von Hinweisen auf Beziehungen exakt unter Beachtung oft vergessener Fehlerquellen angestellter autoradiographischer Messungen zu elektrostatisch erhaltenen mV-Werten, insbesondere auf Folgerungen unter Hinzuziehung des *Coulomb*-schen Gesetzes und elektrophysiologisch für die Zelle bedeutsam werdender Bewegungsursachen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Kiss, J. (Univ.-Klinik f. Haut- u. Geschlechtskrankh., Pécs, Ungarn). **Der Einfluß der Salbengrundlagen auf die Flüssigkeitsresorption der Haut.** (Naturwiss. 45, 289–290, 1958.)

Die dermatologisch und kosmetisch gebräuchlichen Salbengrundlagen beeinflussen zufolge Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in die Haut außer ihrer Wärmeabgabe auch die Resorptionsfähigkeit (besonders Vaseline und Lanolin, weniger eine Paraffinöl-Wasser-Emulsion) und die elektrischen Eigenschaften.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Johansson, B. (Dept. of Med. Biochem., Univ. of Gothenburg). **Chromatographische Trennung des Lactalbumins aus Muttermilch-Molke an Kalziumphosphatsäulen.** (Nature 181, 996–997, 1958.)

Bei der elektrophoretischen Untersuchung der Lactalbuminfraction der Muttermilch fand man drei Unterfraktionen, die an Kalziumphosphatgel chromatographiert wurden. Die ziemlich homogene Fraktion I besitzt etwa die gleiche Sedimentationskonstante wie α -Lactalbumin aus Kuhmilchmolke, während Fraktion II zu etwa 80% aus Serumalbumin besteht. In Fraktion III fand sich hauptsächlich eine lachsfarbene eisenhaltige Komponente, aus der sich das Metall durch einen Kationenaustauscher nicht entfernen ließ.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Teitel, A. u. N. Marcus (Lab. of Pharmacol., Fac. of Med., Bucharest, Rumänien). **Physikalisch-chemische Untersuchungen der Erythrocyten-Membran.** (Nature 181, 714–715, 1958.)

Als Ergebnis einer Reihe physikalisch-chemischer Untersuchungen wird festgestellt, daß die Membran der roten Blutkörperchen anscheinend keine morphologisch differenzierte Struktur besitzt, da sie nicht über eine cytologische Struktur verfügt, keine Elastizität, keinen mechanischen Widerstand, etc. Sie erscheint flüssig und unorganisiert, fähig zur selbständigen Ablösung von ihrem Inhalt und zur Quellung wie jede andere Myelin-Kugel, die aus Flüssigkeit oder halbflüssigen Lipiden besteht. Sehr wahrscheinlich besitzt diese Membran eine mobile statistische Struktur, die sich in einem dyna-

mischen Gleichgewichtszustand mit den Lipiden des Plasmas befindet, in dem die Zellen suspendiert sind, wobei Lipid- und Proteinmolekel kontinuierlich die Oberfläche der roten Fläche verlassen und ihre Plätze durch ähnliche Molekel aus dem Plasma eingenommen werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*de Vaux St.-Cyr, C., J. Courcon u. P. Grabar (Serv. de Chimie Microbienne, Inst. Pasteur, Paris, Frankreich). **Immunoelektrophoretische Untersuchungen der Proteine des normalen menschlichen Serums. 5. Die Trichloressigsäure- und Perchlorsäureextrakte.** (Bull. Soc. Chim. Biol. 40, 579–590, 1958.)

Die Fraktion α , die den Hauptbestandteil des Filtrats nach Enteiweißung mit Perchlor- oder Trichloressigsäure darstellt, ist immunochemisch identisch mit der sauren Seromucoidfraktion von *Schultze* (Z. Naturforsch. 10b, 463, 1955), dem Orosomucoid von *Winzler* (J. Clin. Invest. 27, 609, 1948) und der Fraktion VI – I von *Schmid* (J. Amer. Chem. Soc. 75, 60, 1953). Dieses saure Seromucoid hat im Serum und in den Trichloressigsäureextrakten eine Wanderungsgeschwindigkeit, die derjenigen der Albumine leicht überlegen ist, während sie in Perchlorsäureextrakten jener der α_1 -Globuline gleicht – außer, wenn die Zeit des Kontaktes mit der Perchlorsäure sehr gering war. Der Trichloressigsäureextrakt enthält noch zwei andere antigene Proteine, der Perchlorsäureextrakt dagegen mindestens 5 in geringen Anteilen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*O'Brien, J. R. (Central Lab., Milton Road, Portsmouth, Hampshire, Großbritannien). **Phospholipide, Proteine und Blutplättchen-Lipoid.** (Nature 181, 420, 1958.)

Aus einer Reihe experimenteller Beobachtungen wird geschlossen, daß, wenn Blutplättchenlipoid aktiv an der Blutkoagulation mittels einer prosthetischen Gruppe aus Phospholipid teilnimmt, dann ein anderer Teil der Molekel eine Assoziation mit dem Plasmaprotein unter Aktivitätsverlust verhindern müßte. Da im natürlichen Zustande Blutplättchen-Lipoid in den meisten Fällen sicher mit Protein assoziiert ist, kann die Aktivität der Blutplättchen von einer bevorzugten Orientierung einer prosthetischen Phospholipidgruppe im Protein der Blutplättchen bedingt sein, die „verfügbar“ ist, während die Phospholipide in Plasmaproteinen davon verschieden orientiert und somit inaktiv oder „nicht-verfügbar“ sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

*Bornkessel, K. u. H. Staude (Phys.-chem. Inst. d. Univ. Leipzig). **Über die Oberflächenbeschaffenheit von Bromsilberniederschlägen unter verschiedenen Fällungsbedingungen.** (Z. Elektrochem. 62, 404–411, 1958.)

Aus Messungen über die Auflösungsgeschwindigkeit von AgBr in Lösungen verschiedener Komplexbildner (NaCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_4SCN) werden Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit unter unterschiedlichen Fällungsbedingungen des AgBr (Variation von Rührgeschwindigkeit, Konzentration der Lösungen, Temperatur und Dauer des Fällungsvorganges) gemacht. Diese Methode wird

verglichen mit Messungen der Adsorption von Methylenblau, Löslichkeitsbestimmungen in Abhängigkeit von der Korngröße und elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Es ergab sich, daß im allgemeinen die Oberfläche mit steigender Fälldauer, steigender Temperatur und steigender Konzentration ab-, mit steigender Rührgeschwindigkeit dagegen zunimmt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Marshall, T. J.* (Division of Soils, Commonwealth Sci. and Inds. Res. Organization, c. o. o. Waite Inst., Adelaide, Australien). **Permeabilität und Größenverteilung von Poren. (Nature 181, 477, 1958.)

Antwort auf die Kritik von *Wyllie* u. *Gardner* (Nature 181, 477, 1958) an der vom Autor abgeleiteten Formel zur Berechnung der Permeabilität eines porösen Mediums aus der Größenverteilung der Poren (Nature 180, 664, 1957). Die Differenzen werden auf die Verwendung eines Gliedes für die Porenkrümmung seitens der Kritiker zurückgeführt. Kurze Begründung für dessen Außerachtlassen wird gegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wyllie, M. R. J.* u. *G. H. F. Gardner* (Gulf Res. and Development Co., Harnarville, Pa., USA). **Permeabilität und Größenverteilung von Poren. (Nature 181, 477, 1958.)

Kritik an der von *Marshall* (Nature 180, 664, 1957) zur Berechnung der Permeabilität eines porösen Mediums aus der Verteilung der Porengröße angegebenen Formel, da von den Autoren aus einem ähnlichen Modell ein abweichender Ausdruck abgeleitet wurde. Letzterer, der Kapillardruck, absolute und relative Permeabilitäten, elektrischen Widerstandsindex und Bildungsfaktor verknüpft, wird durch experimentelle Literaturwerte verhältnismäßig gut erfüllt. Die Publikation einer Theorie über die Verdrängung einer Flüssigkeit aus einem porösen Körper durch eine mit ihr mischbare zweite Flüssigkeit wird angekündigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grass, G.* u. *E. Lüth* (Mannesmann-Forsch. Inst. G.m.b.H., Duisburg-Wanheim). **Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf den Strömungswiderstand in engen Rohren. (Chem. Ing. Techn. 30, 447-449, 1958.)

Der Strömungswiderstand gut polierter Rohre liegt unter dem von nur geheizten. Die Werte von *Nikuradse* (VDI-Forschungshefte 356 [1932]; 361 [1933]) für den Strömungswiderstand rauher Rohre wurden an engen Rohren mit natürlichen Rauigkeiten geprüft und relativ gut bestätigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boyd, G. E.* u. *F. Vaslow* (Dept. of Chem., Univ. of Chicago, Ill., USA). **Oberflächenviskosität gemischter monomolekularer Filme. (J. Colloid Sci. 13, 275-285, 1958.)

Die Oberflächenviskosität von Filmen aus Mischungen von Stearinsäure und Arachinsäure sowie von Stearinsäure und Stearylalkohol wurde in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und von dem auf den Film ausgeübten Schub gemessen. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß bei beiden Mischungsreihen homogene Mischfilme gebildet werden, wobei die Mischungen aus der Säure und dem Alkohol spezifische Wechselwirkungen erkennen lassen, im Gegensatz zu den Mischungen der

beiden Säuren. Ähnliche Unterschiede zeigen sich auch im Verlauf des kritischen Schubes für den Übergang von Filmen mit *Newtonischer* Viskosität zu plastischen Filmen bei den beiden Mischungsreihen.

H. Lange (Düsseldorf)

Wolff, W. F.* (Res. Dept., Standard Oil Comp. [Indiana], Whiting, Ind., USA). **Die Struktur von gasadsorbierenden Kohle-Arten. (J. Phys. Chem. 62, 829-833, 1958.)

Für die Struktur gasadsorbierender Kohlen wurden einmal unregelmäßig gebaute Typen und zweitens porige Schicht-Typen angenommen. Um unter diesen Strukturen unterscheiden zu können, wurden Versuche gemacht, das porige System dieser Kohle-Arten mit Flüssigkeiten verschiedener molekularer Gestalt und Größe zu durchdringen. Zur Berechnung der strukturellen Dimensionen wurden die gebräuchliche Stickstoffadsorption und analytische Methoden angewandt. Allem Anschein nach liegt eine Schichttyp-Struktur vor, mit einem Mikroporensystem, das Spalten von Molekülgröße zwischen relativ großen graphitischen Schichtebenen enthält.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Amphlett, C. B.* (Atomic Energy Res. Establishment, Harwell, Berks., Großbritannien). **Die Adsorption von Wasserdampf durch Calciumfluorid. (Trans. Far. Soc. 54, 1206-1213, 1958.)

Die Sorption von Wasserdampf an Calciumfluorid wurde bei 25° C gemessen, nachdem das Adsorbens bei Temperaturen von 25-300° C entsorbt worden war. Die Adsorption ist an frisch bereiteten Präparaten reversibel. Unter Anwendung der B.E.T., Hüttig- und Harkins-Jura-Gleichungen wurden die Oberflächen für die Wasseradsorption berechnet. Die Ergebnisse differieren mit denen, die aus Äthylen-Adsorptionsdaten abgeleitet wurden, außerdem liefert die Harkins-Jura-Methode andere Resultate als die beiden anderen genannten. Werden Proben wiederholten Adsorptions-Desorptions-Zyklen unterworfen, wobei Temperaturen von 100° C und darüber angewandt werden, so wird die Wasseraufnahme verringert, und der Einschichtwert nimmt ab; nach mehreren Zyklen tritt keine weitere Änderung mehr ein. Diese Erscheinung wird der Inaktivierung aktiver Zentren durch Sintern zugeschrieben, während die Reversibilität auf langsame Rekristallisation in Gegenwart des adsorbierten Wasserfilms zurückgeführt wird.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Haydon, D. A.* u. *J. N. Phillips* (Chem. Dept., Imperial Coll., London, Großbritannien). **Die Gibbsche Gleichung und die Zustandsgleichung für lösliche monomolekulare Schichten bei Abwesenheit von zugesetzten Elektrolyten an der Grenzfläche Öl-Wasser. (Trans. Faraday Soc. 54, 698-704, 1958.)

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung wäßriger Lösungen von Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und von Natriumlaurylsulfat (SLS) gegen Petroläther wurden die π , A-Kurven für die an der Grenzfläche adsorbierten Filme berechnet (π = Spreitungsdruck, A = Fläche pro Molekül). Dazu wurde die Gibbsche Gleichung mit dem Faktor 2 vor RT verwendet. Die Gültigkeit des Faktors 2 wurde am DTAB durch unabhängige Bestimmungen von A aus dem Grenzflächenpotential experimentell bestätigt. Die π , A-Kurven sollten zur Entscheidung zwischen

zwei aus der Literatur bekannten Formen der Zustandsgleichung für die aus einer Lösung eines dissoziierten grenzflächenaktiven Stoffes bei Abwesenheit von Fremdelektrolyten adsorbierten Filme dienen. Die beiden Formen stimmen zwar in dem nach der *Goway-Chapman*-Theorie berechneten elektrischen Anteil an π überein, unterscheiden sich aber dadurch, daß der nichtelektrische Anteil an π im einen Fall gleich $kT/(A-A_0)$, im anderen gleich $2kT/(A-A_0)$ gesetzt wird. Die mit DTAB erhaltenen Wertepaare für π und A stimmen besser mit der $2kT$ -Form überein, während die Daten für SLS zwischen den mit der kT - und mit der $2kT$ -Form berechneten π , A -Kurven liegen. Schließlich wird gezeigt, daß die Ergebnisse der Grenzflächenspannungsmessungen schon durch äußerst geringe Spuren von Verunreinigungen in dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser erheblich beeinflusst werden. Das gilt vor allem bei Messungen mit anionischen grenzflächenaktiven Stoffen.

H. Lange (Düsseldorf)

*Haydon, D. A. (Dept. of Chem., Imperial Coll. of Sci. and Technol., London S. W. 7, Großbritannien). **Zustandsgleichungen für ionisierte monomolekulare Schichten an der Grenzfläche Öl-Wasser.** (J. Colloid Sci. 13, 159–162, 1958.)

Aus der Literatur sind zwei Zustandsgleichungen bekannt, die sich um den Faktor 2 in dem nichtelektrischen Anteil des Spreitungsdruckes unterscheiden. Beide Gleichungen werden neu abgeleitet, wobei sich ergibt, daß der Faktor 2 dann gilt, wenn ein grenzflächenaktiver Elektrolyt bei Abwesenheit inaktiver Fremdelektrolyte in nicht zu kleinen Konzentrationen vorliegt.

H. Lange (Düsseldorf)

*Kroepelin, H. u. E. Prött (Inst. f. chem. Technol., Techn. Hochsch. Braunschweig). **Über Bewegungsvorgänge beim Stoffaustausch in der Oberfläche von Flüssigkeiten.** (Naturwiss. 45, 333–334, 1958.)

Für eine Diskussionsbemerkung Kroepelins im 25. DECHEMA-Colloquium (1957), nach welcher beim Stoffübergang Dampf-/Flüssig-Phase die gleichen Erscheinungen wie in der flüssig/flüssigen Grenzphase auftreten, wird mit einem Modellversuch der Stoffabsorption aus der Gasphase mittels einer empfindlichen Interferenzanordnung der Beweis geführt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Galbraith, J. W., C. H. Giles, A. G. Halliday, A. S. A. Hassan, D. C. McAllister, N. Macaulay u. N. W. MacMillan (Dept. of Chem. Technol., Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow C 1, Großbritannien). **Adsorption an organischen Oberflächen. 3. Der Adsorptionsmechanismus für organische Substanzen, einschließlich Farbstoffe an Graphit.** (J. Appl. Chem. 8, 416–424, 1958.)

Die Adsorption einer großen Reihe organischer Substanzen, in der Hauptsache von sauren und basischen Farbstoffen, aus wäßrigem Medium an Graphit wurde untersucht. Diese erfolgt sehr rasch und ausschließlich an der äußeren Oberfläche der Graphitpartikel. Die Absorptionskräfte sind teils *Coulombscher* Natur (Ionenaustausch), z. T. liegt *van der Waals*-Anziehung vor. Basische Farbstoffe werden durch Ionenaustausch adsorbiert. Dieser Prozeß ist zwar temperaturunabhängig, doch liegt Abhängigkeit von der Oberflächenladung des Graphits vor. Die Adsorption von sulfonierten Farbstoffen wird durch *van der Waals*-Kräfte er-

reicht; ihre Affinität steigt linear mit dem Raumbedarf des adsorbierten Moleküls beim Kontakt mit dem Substrat an, sinkt jedoch mit zunehmender Anzahl der Sulfonatgruppen, da damit die Wasseradsorption größer wird. Aus Lösungen geringer Konzentration werden die Substanzen in der Regel in Form von Monoschichten adsorbiert. Während der ersten Adsorptionsstufen werden sie dabei wahrscheinlich flach auf der Oberfläche gestreckt, aber in der ausgebildeten Monoschicht erfolgt ihre Orientierung in der Weise, daß die ionogenen Gruppen so weit als möglich von der Graphitoberfläche abstehen. Aus hochkonzentrierten Lösungen werden anscheinend Mehrschichten aus Einzelmolekülen oder Monoschichten von Micellen adsorbiert. Glucose und Rohrzucker werden dabei in viel größerem Umfange fixiert, als einer Monoschicht-Adsorption entsprechen würde, doch ist ein zwingender Grund für dieses Verhalten nicht ersichtlich. Es zeigt sich, daß die Form der Isothermen mit der Affinität der Adsorbate gegenüber der Graphitoberfläche in Beziehung steht. Als geschwindigkeitsbestimmenden Faktor für die Farbstoffadsorption betrachtet man den Anteil der auf die Graphitoberfläche auftreffenden Ionen, die im Augenblick des Aufpralls günstig zur Graphitoberfläche orientiert sind.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Cannon, P. (General Electr. Res. Lab. Schenectady, N. Y., USA). **Die Reaktion von Chlordifluormethan mit „Linde Molecular Sieve 5 A“.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 1766–1767, 1958.)

Chlordifluormethan, das selbst bei Temperaturen über 400°C beständig ist, reagiert schon bei Zimmertemperatur mit dem synthetisch hergestellten Zeolith „Linde Molecular Sieve 5 A“. Mit dem fluorierten Chlormethan wurde eine Adsorptionsisotherme erhalten, die mit der entsprechenden Desorptionskurve nicht übereinstimmte, entsprechend einem großen Verlust an Sorbat. Als Reaktionsprodukt trat bei diesem Versuch – genau wie beim 3wöchigen Aufenthalt des entgasten Zeolithen in einer Fluorchlormethanatmosphäre – Kohlendioxyd auf. Obwohl keine durchgreifenden Änderungen in der Struktur festzustellen waren, hatten die Adsorptionsversuche einen beträchtlichen Verlust an Gesamtoberfläche zur Folge.

Die beobachtete Reaktion ist mit der zwischen Wasser und Fluorchlormethan zu vergleichen, und man nimmt an, daß chemisch gebundenes Wasser des Zeolithen die oben beschriebene Umsetzung hervorruft.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

*Simha, R. (Dept. of Chem. Eng., New York Univ., New York, N. Y., USA). **Statistik flexibler Makromoleküle an Grenzflächen.** (J. Polymer Sci. 29, 3–8, 1958.)

Es werden die Adsorption an feste Oberflächen, die Zustandsgleichungen von Mono- und Multischichten an flüssigen Grenzflächen, sowie Oberflächenspannungen von Lösungen behandelt. Die Molekülkonfigurationen an der Grenzfläche und die resultierenden Beiträge zur freien Energie werden unter der Voraussetzung diskutiert, daß die Flächen eine regelmäßige Anordnung von Adsorptionsstellen besitzen, von denen jede ein Kettensegment binden kann. Normalerweise werden biegsame Ketten nicht vollständig angelagert. Für statistische Knäuel gilt, daß mit zunehmender Biegsamkeit der Kette die durchschnittliche Zahl der adsorbierten Segmente in einem guten Lösungs-

mittel zunimmt. Für verdünnte Lösungen flexibler Makromoleküle wird eine Isotherme angegeben, deren Abweichung von der *Langmuir*-schen weniger ausgeprägt ist als bei starren Molekülen. Die Änderung der Oberflächenspannung an der Grenzschicht hängt von der Stärke der Adsorption ab, der die Aktivität des Lösungsmittels entgegenwirkt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Folman, M. u. D. J. C. Yates* (Ernest Oppenheimer Laboratory, Dept. of Colloid Science, Cambridge University, Großbritannien). **Expansions-Kontraktionseffekte an festen Adsorbentien bei geringer Bedeckung. (Trans. Faraday Soc. 54, 429–40, 1958.)

Poröse Adsorbentien dehnen sich bei der Adsorption von unpolaren und inerten Gasen gewöhnlich aus, was auf die durch die Adsorption bedingte Herabsetzung der freien Oberflächenenergie zurückzuführen ist. Bei der Adsorption gewisser polarer Gase (z. B. CH_3Cl , SO_2 , NH_3) an porösem Glas wurde jedoch in einem Bereich, der ungefähr zwischen $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{3}$ der zur vollständigen monomolekularen Bedeckung notwendigen adsorbierten Menge liegt, eine Kontraktion des Adsorbens beobachtet. Diese ist reversibel und temperaturabhängig. Oberhalb und unterhalb dieses Bereiches tritt wie gewöhnlich eine Ausdehnung ein. Die beobachteten Erscheinungen werden darauf zurückgeführt, daß an der Glasoberfläche zwei Arten von Adsorptionszentren vorhanden sind, nämlich OH-Gruppen, an welchen die polaren Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindung adsorbiert werden, und Si- oder O-Atome, an denen eine mehr unspezifische Adsorption erfolgt. Bei beginnender Adsorption wird die letztere Art von Plätzen zuerst belegt. Wenn bei weiter fortschreitender Adsorption auch eine Bindung an die OH-Gruppen erfolgt, führt die Änderung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen ihnen zu einer Kontraktion, die erst wieder in eine erneute Ausdehnung übergeht, wenn alle OH-Gruppen besetzt sind. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung, die auch durch infrarot-spektroskopische Untersuchungen an derartigen Systemen gestützt wird, nimmt die Kontraktion für verschiedene Arten von adsorbierten Gasen in der Reihenfolge steigender Stärke der Wechselwirkung mit OH-Gruppen zu.

H. Lange (Düsseldorf)

Kuehner, A. L.* (Bishop's Univ., Lemoxville, Quebec, Canada). **Seifenblasen von langer Lebensdauer. Verwendung von Natrium-9.10-dibromstearat-Lösungen. (J. chem. Educ. 35, 337–338, 1958.)

Seifenblasen von 20 cm Durchmesser, die aus einer 4%igen Lösung von Natrium-9.10-dibromstearat gewonnen wurden, in der ein gleiches Volumen an Glycerin enthalten war, erreichten in der Luft eine Lebensdauer von durchschnittlich 102 min, die stabilsten Blasen sogar bis zu 152 min. Die Herstellung von 9.10-Dibromstearinsäure und der Lösungen ihres Natriumsalzes werden beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mosier, B.* (Univ. of Illinois, USA). **Untersuchung der Adsorption grenzflächenaktiver Substanzen durch Differential-Kapazitätsmessungen. (Diss. Abstr. 18, 387–388, 1958; Publ.-Nr. 25257; Dissertation 1957; 154 S.)

Durch Bestimmung der Kapazitätsdifferenz zwischen Quecksilber und Lösungen unter Verwendung einer Wechselstrombrücke wurde die

Adsorption einer Reihe grenzflächenaktiver Substanzen verfolgt. Es konnte dabei gezeigt werden, daß innerhalb einer gegebenen Benzopyridinreihe wie Pyridin, Chinolin und Acridin der grenzflächenaktive Charakter mit jedem zusätzlichen Benzolring zum Pyridin-Heterozyklen zunimmt. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Prüfung des sterischen Einflusses des Adsorbats gewidmet. Bestimmungen der Kapazitätsdifferenzen der elektrischen Doppelschicht zwischen Hg und den wäßrigen Lösungen der Tetraalkylammoniumhalogenide wurden mit dem Ziele der Aufklärung des Einflusses der Kationenadsorption auf starke Kathodenpolarisation durchgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Heterogene Katalyse

Krause, A. u. G. Olejnik* (Inst. f. anorg. Chem. d. Univ. Poznań, Polen). **Der Einfluß von Tieftemperaturen auf Struktur und katalytische Aktivität einiger Eisen-III-Hydroxyde. (Roczniki Chemii 30, 1095–1102, 1956.)

Gele von Orthoferrihydroxyd, Iso-Orthoferrihydroxyd, sowie γ - FeOOH wurden im feuchten sowie im lufttrockenen Zustande bei -5° und ebenso der Temperatur der flüssigen Luft eine Stunde lang aufbewahrt. Sämtliche Gele zeigten verstärkte katalytische Aktivität, wenn man sie im feuchten Zustande bei der Temperatur der flüssigen Luft behandelt hatte, was mit einer Vergrößerung ihrer Oberfläche (Abnahme der scheinbaren Dichte) zusammenhängt. Beim Einfrieren der feuchten Gele bei -5° waren dagegen keine Veränderungen zu beobachten, während die lufttrockenen Gele selbst gegen die Temperatur der flüssigen Luft widerstandsfähig waren und zum Unterschied von den im feuchten Zustande behandelten Gelen unverändert blieben. Man führt dies darauf zurück, daß das in den feuchten Gelen befindliche osmotisch und unter hohem Druck vorliegende Kapillarwasser bei -5° noch nicht einfriert. Tritt dieser Vorgang jedoch dann bei tieferer Temperatur ein, so „zerplatzt“ das Gel, was eine Oberflächenvergrößerung zur Folge hat. In den lufttrockenen Präparaten sind die Kapillaren anscheinend fast leer, weshalb in diesem Falle auch keine Veränderungen bei tiefen Temperaturen zu erwarten sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Golub, L. L.* (Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Kinetische Untersuchungen mit Ionenaustauscherkatalysatoren. (Diss. Abstr. 18, 979, 1958; L. C. Card No. Mic. 58–526; Dissertation 1957; 100 S.)

Unter Verwendung von PERMUTIT Q, einem sulfonierten Polystyrolkationenaustauscher, als Katalysator bei 2 Veresterungssystemen als Modellen wurde die Entwicklung einer allgemeingültigen Methode zur Angabe der Korrelationen chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten in stationären heterogenen Systemen versucht, in denen Massenübergang der Reaktanten und Produkte eine Rolle spielen kann. Die Ergebnisse werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Alväng, F. u. O. Samuelson* (Inst. of Eng. Chem., Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden). **Vergleich verschiedener Membranen für osmotische Bestimmungen des Molekular-

gewichtes von Nitrozellulose. (J. Polymer Sci. 24, 253–266, 1957.)

Es wurden osmotische Bestimmungen des Polymerisationsgrades von Zellulosenitrat unter Verwendung verschiedener Arten von Zellulosemembranen ausgeführt. Bei unfraktionierten Proben konnte gezeigt werden, daß die Ergebnisse von der Art der Membran abhängig waren, während für fraktionierte Proben bei verschiedenen Membranen gute Übereinstimmung erzielt werden konnte. Es wurden Messungen mit groben und engeren Membranen durchgeführt, wobei im letzteren Fall eine erhebliche Erhöhung des osmotischen Druckes zu beobachten war. Eine graphische Darstellung des osmotischen Druckes gegen die Zeit gibt ungenügende Auskunft über den Fehler, der bei Benutzung von nicht-selektiven Membranen erhalten wird.

Theo Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Dintenfass, L. (Taubmans Inds. Ltd., St. Peter, N. S. W., Australien). Eine neue rheologische Klassifikation für Pigmentsuspensionen in polymeren Lösungen. (J. Appl. Chem. 8, 349–351, 1958.)

Auf der Grundlage der Bedeutung der kolloiden Struktur der Suspensionen und deren Einfluß auf die Fließeigenschaften solcher Dispersionen wurde eine neue rheologische Klassifikation für Pigmentsuspensionen in Newtonschen und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten ausgearbeitet, nach der folgende Typen rheologischer Systeme zu unterscheiden sind:

1. Newtonisch-Newtonisch. Hier sind Pigment und makromolekulare Komponente beide vollständig dispergiert.
2. Thixotrop-Newtonisch. Das ausgeflockte Pigment befindet sich in Lösungen der nicht-aggregierten makromolekularen Komponente.
3. Dilatant-Newtonisch. System mit hoher Pigmentkonzentration, in dem die Scherung Änderungen in der Konfiguration des Pigmentes unter Ausbildung einer inneren Oberfläche verursacht.
4. Newtonisch-dilatant. Pigment ist im aggregierten (vernetzten) Polymer vollständig dispergiert.
5. Newtonisch-thixotrop. Pigment ist im ausgeflockten Polymer vollständig dispergiert.
6. Thixotrop-dilatant. Ausgeflocktes Pigment ist in einer Lösung von aggregierten (vernetzten) Polymeren (häufigstes System in der Farbenindustrie).
7. Thixotrop-thixotrop. Ausgeflocktes Pigment liegt in einer gefällten Polymerlösung vor.
- 8., 9. Systeme „thixotrop-dilatant“ und „Newtonisch-dilatant“, die sich durch mechanische Spaltung der polymeren Aggregate charakterisieren lassen.

Daneben werden noch einige komplexe Systeme unterschieden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Govier, G. W., C. A. Shook u. E. O. Lilge (Dept. of Chem. and Petroleum Engineering u. Dept. of Mining and Metallurgy, Univ. of Alberta, Canada). Die rheologischen Eigenschaften wäßriger Suspensionen von feinverteilt Magnetit, Galena und Ferrosilicium. (Canad. Mining metallurg. Bull. 50, 261–268, 1957.)

An feinen Suspensionen von Magnetit, Ferrosilicium und Galena wurden die Absetzgeschwindigkeiten der dispergierten Mineralien sowie die Viskositätswerte der Flüssigkeiten bestimmt. Bei der Messung der anfänglichen Absetzgeschwindig-

keiten im Dichtebereich zwischen 1,6 und 2,8 erwiesen sich die Suspensionen von Magnetit als wesentlich stabiler als diejenigen von Ferrosilicium und Galena gleicher Dichte, was primär auf die niedrigere Dichte des darin suspendierten Minerals zurückzuführen ist. Jede der 3 Suspensionen zeigte bei Konsistenzmessungen mit einem Rotationsviskosimeter nicht-Newtonisches Verhalten. In jedem Falle war die scheinbare Viskosität vom Geschwindigkeitsgradienten senkrecht zur angewandten Scherung (= Schergeschwindigkeit) abhängig, was im Bereich zwischen 51 und 1000 cm⁻¹ verfolgt wurde. Die Magnetitsuspensionen zeigten hierbei pseudoplastisches Verhalten, da ihre Viskositätswerte mit zunehmender Intensität der Bewegung abnahmen. Suspensionen von Ferrosilicium und Galena erwiesen sich dagegen nur bei niedrigen und mittleren Schergeschwindigkeiten als pseudoplastisch, während sie bei hohen Schergeschwindigkeiten Dilatanz zeigten. Bei diesen trat somit im Bereich zwischen 200 und 400 cm⁻¹ ein Viskositätsminimum auf. Die Ausnutzung der Aufnahme der Abhängigkeit der Viskosität von Suspensionen von der Intensität der Bewegung in der Praxis wird an drei Beispielen demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Bhattacharya, Amal K. u. Abani K. Bhattacharya (Dept. of Chem., Agra Coll., Indien). Die wesentliche Bedeutung S-förmiger Koagulationskurven von hydrophoben Solen. (J. Indian Chem. Soc. 35, 234–236, 1958.)

Die Wendepunkte in den S-förmigen Kurven, die sich bei der funktionellen Darstellung der langsamen Koagulation ergeben, geben stets den gleichen Aggregationszustand wieder, wenn das Sol bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen koagulierte wurde, da für diesen Zustand $d^2x/dt^2 = 0$ in allen Fällen gilt. Die den Wendepunkten für verschiedene Elektrolytkonzentrationen (KNO₃) als Zusätze zu AgJ-Sol entsprechenden Zeiten erfüllen die lineare Gleichung

$$\frac{1}{C-a} = \frac{n}{m} t + \frac{1}{m}$$

(C = Elektrolytkonzentration, t = Zeit bis zum Eintritt von gleichem Aggregationszustand, a, m und n sind parametrische Konstanten.)

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Piekarski, G. (Hygiene-Inst. d. Univ. Bonn). Über mikroskopisch erfaßbare Rückstände in einigen sog. flüchtigen organischen Fixierungsmitteln. (Z. wiss. Mikrosk. 63, 499–502, 1958.)

Flüchtige Mittel, wie Methanol und Äthanol, lassen nichtflüchtige Anteile zurück, welche im Dunkelfeld des Lichtmikroskops hell aufleuchtende Granula erkennen lassen und bei elektronenoptischer Durchstrahlung an den mit Wolframoxyd bedampften Collodiumabdrucken in Elementen wechselnder Größe eine Innenstruktur ohne bestimmte Ordnung ergeben. Ein Teil der Granula dampft durch die Elektronenbestrahlung ab.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Emulsionen

*van den Tempel, M. (Unilever Res. Lab., Vlaardingen, Niederlande). Abstand zwischen emulgierten Ölkügelchen nach Koaleszenz. (J. Colloid Sci. 13, 125–33, 1958).

Der Minimalabstand zwischen zwei Paraffinöltröpfchen, die sich in einer wäßrigen Lösung von 0,01 Mol/l Natriumdodecylsulfat und variabler Konzentration von NaCl befinden, wurde mit einer Interferenzmethode gemessen. Unmittelbar nach dem Aneinanderführen zweier Tröpfchen stellt sich der Gleichgewichtsabstand δ wesentlich schneller ein, als man auf Grund der Vorstellung des Auströmens von Wasser aus dem Zwischenraum zwischen zwei sich einander nähernden parallelen ebenen Grenzflächen erwarten müßte. In allen Fällen war $\delta \geq 100 \text{ \AA}$. Mit ansteigender Elektrolytkonzentration nimmt δ ab. Geht man von der Annahme aus, daß δ dem „sekundären Minimum“ der aus der elektrischen Abstoßung und der *van der Waals-Londonschen* Anziehung resultierenden Potentialkurve entspricht, so ergibt sich jedoch ein erheblich steilerer Abfall von δ mit zunehmender Elektrolytkonzentration, als experimentell gefunden wurde. Hieraus und aus weiteren Überlegungen wird geschlossen, daß bei Abständen, die kleiner als etwa 125 Å sind, noch andere – möglicherweise sterisch bedingte – Abstoßungskräfte hinzukommen.

H. Lange (Düsseldorf)

*Goulden, J. D. S. (Physics Dept. National Inst. for Res. in Dairying, Univ. of Reading, Großbritannien). **Licht-Transmission durch verdünnte Emulsionen.** (Trans. Far. Soc. 54, 941–945, 1958.)

Es wird die Vorwärtstreuung von Strahlung mit einer Wellenlänge von der Größenordnung der Teilchengröße an polydispersen Öl-Wasser-Emulsionen untersucht. Wenn man die nach der Theorie von *van de Hulst* erhaltenen Lichtstreuungskoeffizienten verwendet, läßt sich die Transmission bei einer Reihe von Wellenlängen berechnen, indem man die einzelnen Beiträge der verschiedenen Größenordnungen der Ölkügelchen summiert. Es wird für Milchproben mit verschiedener Größenverteilung der Fettkügelchen gezeigt, daß nach einer Korrektur bezüglich der Eiweißkomponente die experimentellen Kurven der Transmission in guter Übereinstimmung mit den aus der Theorie der Lichtstreuung berechneten gefunden werden.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

*Thomas, D. G. (Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Niederschlag von Aerosol-Partikeln auf Faserpackungen.** (Diss. Abstr. 18, 985–986; 1958; L. C. Card No. M. C. 58–716; Dissertation 1953; 286 S.)

Ein Aerosol-Generator wurde konstruiert, der die Herstellung von Aerosolen von reproduzierbarer Teilchengröße und Konzentration gestattet. Es wurde festgestellt, daß bei einer bestimmten Sprühgeschwindigkeit der Anteil der auf Faserpackungen niedergeschlagenen Partikel ein Minimum beträgt, dieser dann bei schnellerem oder langsamerem Versprühen zunimmt. Während bei niedrigen Sprühgeschwindigkeiten Diffusion in das Fasermaterial vorherrscht, wird der Niederschlag bei höheren Geschwindigkeiten durch Trägheitseffekte bedingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*de Vries, A. J. (Centre de Recherches de la Compagnie de SAINT-GOBAIN, Antony, Seine, Frankreich). **Schaumstabilität. 5. Mechanismus der Filmzerstörung.** (Recueil 77, 441–461, 1958.)

Lamellen aus reinen Flüssigkeiten oder niedermolekularen Lösungen sind instabil, da hierfür

kein Grenzwert der Dicke existiert. Deshalb kann ein schneller Zerfall solcher Lamellen bereits bei verhältnismäßig großen Dicken ($\sim 500 \text{ \AA}$) unter dem Einfluß *London-van der Waals*scher Kräfte erfolgen. Durch Zusatz kleiner Mengen grenzflächenaktiver Substanzen läßt sich der Eintritt dieses Vorganges in wäßrigen Lösungen verhindern. Die zum Zerreißen einer stabilen Lamelle aufzuwendende Aktivierungsenergie wird dagegen durch eine lokale Depression der Oberflächenspannung in einem kleinen Volumenelement des Filmes geliefert. Die minimale Oberflächenausdehnung eines solchen Elementes läßt sich als Funktion der Filmdicke berechnen. Ihre Abhängigkeit von den rheologischen Eigenschaften der Grenzflächenschicht der Flüssigkeit (Pastizität, Viskosität und Elastizität) wird diskutiert. Der experimentell festgestellte Destabilisierungseffekt lokaler Erhitzung auf die Lebensdauer isolierter Lamellen wird als Folge der Abnahme der Oberflächenspannung im wärmeren Teile des Filmes gedeutet. Bei der Diskussion dieses Effektes werden Größe, Frequenz und durchschnittliche Lebensdauer spontaner Temperaturschwankungen in flüssigen Lamellen unter adiabatischen Bedingungen berechnet. Dabei zeigte es sich, daß solche Schwankungen sich nur auf die Stabilität sehr dünner Lamellen auswirken können. Eine allgemein gültige Erklärung wird für die Wirkung von Antischaummitteln auf der Grundlage lokaler Oberflächenspannungsniedrigungen gegeben. Der Effekt mechanischer Störungen auf die Wahrscheinlichkeit von Filmrissen wird ebenfalls behandelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

*Bailey, L. G. (Stanford Univ., USA). **Eine kalorimetrische Untersuchung von Detergentien-Lösungen.** (Diss. Abstr. 18, 410, 1958; Publ. Nr. 25.366; Dissertation 1957; 113 S.)

Kalorimetrische Messungen wurden durchgeführt zur Bestimmung der Lösungswärme einiger normaler aliphatischer Alkohole und von Benzol in Lösungen von Natriumdodecylsulfat. Für Zwecke der thermodynamischen Analyse wurde der Solubilisierungsprozeß in zwei getrennte Phasen unterteilt:

1. Eintragen des Zusatzes in die wäßrige Lösung,
2. anschließende Wechselwirkung dieser Substanz mit den Micellen.

Die partiellen molaren Entropiewerte für einige in 0.4 m-Na-decyl- und Na-dodecylsulfatlösungen solubilisierter Alkohole wurden bestimmt. Aufbau und Arbeitsweise von zwei isothermischen Halbmikrokalorimetern werden beschrieben. Die Interpretierung der Daten auf der Grundlage eines Zweiphasenmodells für Detergentienlösungen wird diskutiert (dabei wird die Micelle als separate Phase in wäßriger Lösung betrachtet). Es wird gezeigt, daß die Analyse bei Verwendung dieses Modells sehr kompliziert ist und eine Reihe von Daten bekannt sein muß, bevor exakte Aussagen möglich sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Meguro, K., T. Kondo u. N. Ohba (Nedzu Chem. Lab., Musashi Univ., Nerima, Tokyo, Japan). **Eine neue analytische Methode für die Daten der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen.** (Bull. chem. Soc. Japan 31, 472–476, 1958.)

Die die kritischen Zustände in den Lösungen grenzflächenaktiver Substanzen charakterisierenden Extremwerte der Konzentrationen, $C_{\min}$ und $C_{\max}$

und daraus abgeleitete Größen werden hinsichtlich ihrer Bedeutung diskutiert. Es wird vermutet, daß C_{min} diejenige Konzentration darstellt, bei der die Fixierung von Gegenionen beginnt. Wahrscheinlich werden diese im steilsten Bezirk zwischen C_{min} und C_{max} festgehalten. Damit verträgt sich die Annahme, daß die große Änderung der elektrischen Leitfähigkeit im Gebiet zwischen C_{min} und C_{max} stattfindet. Eine neue Theorie der Micellenbildung wird kurz diskutiert. Dabei werden 2 Micellentypen angenommen (lockere und kompakte Micellen) und die Effekte berücksichtigt, die die Fähigkeit zur Micellenbildung beeinflussen. Solche wurden experimentell in einem System aus einem nichtionogenen und einem ionogenen Detergens experimentell erfaßt, nämlich bei der Verfolgung des Effektes eines Zusatzes von Polyoxyäthylen-dodecyläther auf die Leitfähigkeit einer Lösung von Natriumdodecylsulfat. Bei der funktionellen Darstellung der Leitfähigkeit als Funktion der Wurzel aus der Konzentration C zeigt sich, daß die kritische Konzentration für die Micellenbildung für Natriumdodecylsulfat charakterisierende Unstetigkeitsstelle mit steigenden Konzentrationen der nichtionogenen grenzflächenaktiven Komponente allmählich verschwindet, ohne daß dabei eine Verschiebung nach anderen $\sqrt{C}$ -Werten erfolgt. Man schließt daraus, daß durch die Addition der nichtionogenen Komponente die Bildung kompakter Micellen verhindert wird, und vermutet so, daß das nichtionogene (molekular-dispers oder in Form lockerer Micellen vorliegende) Detergens die ionogene grenzflächenaktive Komponente an seinen lyophoben Gruppen adsorbiert und somit deren Micellenbildung verhindert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Nakagaki, M. u. H. Nishibayashi (Fac. of Living Sci., Osaka City Univ., Nishi-ku, Osaka, Japan). **Kolloidchemische Untersuchungen an versteifenden Materialien. II. Grenzviskosität von Polyvinylalkohol in Seifenlösungen.** (Bull. chem. Soc. Japan 31, 477–481, 1958.)

Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von Polyvinylalkohol wurde in Lösungen konstanter Seifenkonzentrationen untersucht. Liegt die Seifenkonzentration unterhalb der kritischen Konzentration der Micellenbildung (= KK), so ist der Einfluß der Seife auf die Viskosität des Polyvinylalkohols nur sehr gering. In der Nähe der KK kombinieren die Seifenmolekeln mit dem Polymer, wobei sich letzteres wie ein Polyelektrolyt verhält. Bei einer hohen Seifenkonzentration entspricht das Verhalten des Polymers dem eines nicht-ionogenen Makromoleküls in einem sehr guten Lösungsmittel.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Nash, T. (Air Hygiene Lab., Central Public Health Lab., Colindale Ave., London N.W. 9, Großbritannien). **Unvollständiges Gleichgewicht in verdünnten Lösungen von Kationenseifen durch die Methode der Bestimmung der Schaumdichte.** (J. Appl. Chem. 8, 440–444, 1958.)

Bei der Verwendung von β -Naphthol als Indikator zeigt sich, daß verdünnte wäßrige Lösungen von Cetyltrimethylammoniumbromid in verschiedenen Zuständen vorliegen können, und daß es bei 25° bis zu 16 Stunden bis zur Gleichgewichtseinstellung dauern kann. Bei der experimentellen Verfolgung kommt es hier sehr auf die genaue Bestimmung des Schaumgewichtes an, denn dieses erlaubt die Messung der kritischen Konzentration für die Micellenbildung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Tamamushi, B., M. Shirai u. K. Tamaki (Chem. Inst., Coll. of General Educ. u. Inst. of Sci. and Technol., Univ. of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo, Japan). **Untersuchung micellarer Lösungen von Natriumoleat und -elaidinat.** (Bull. chem. Soc. Japan 31, 467–472, 1958.)

Für Natriumoleat und -elaidinat wurden elektrische Leitfähigkeit, die Wechselwirkung mit Pinacyanoljodid, Hydrolysegrad und Solubilisierungsvermögen für Benzol bestimmt. Man fand dabei keinen Widerspruch zwischen den Leitfähigkeitswerten und den experimentellen Ergebnissen von Hydrolyse und Solubilisierung. Die dielektrische Polarisation paßt ebenfalls in das Bild der übrigen Resultate. Insgesamt ergibt sich, daß Natriumelaidinat eine etwas ausgeprägtere Tendenz zur Micellenbildung und ein größeres Solubilisierungsvermögen für Kohlenwasserstoffe besitzt und entsprechend einen größeren Grad von Hydrolyse zeigt als Natriumoleat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Brady, A. P. u. H. Huff (Stanford Res. Inst., Menlo Park, Cal., USA). **Der Dampfdruck von Benzol über wäßrigen Reinigungsmittellösungen.** (J. Phys. Chem. 62, 644–649, 1958.)

Gemessen wurde der Dampfdruck von Benzol über Lösungen von Natriumdodecylsulfat und von Dodecylpyridiniumchlorid als Funktion der Menge solubilisierten Benzols, und zwar bei 0,1 Mol/l und 0,25 Mol/l des langkettigen Salzes und bei den Temperaturen 25°, 35° und 50° C. Aus den erhaltenen Kurven wurden die Aktivitäten des langkettigen Salzes und des Wassers berechnet, außerdem die partielle Verdampfungswärme des Benzols aus den Lösungen. Eine Diskussion der Ergebnisse, die von der Vorstellung einer Verteilung des Benzols zwischen einer wäßrigen Phase und einer aus den Mizellen des langkettigen Salzes bestehenden Pseudophase ausgeht, führt zu dem Schluß, daß entweder die Aktivität des Benzols nicht dessen Molenbruch in der mizellaren Phase proportional ist, oder daß nur etwa $\frac{3}{4}$ aller langkettigen Moleküle an der Solubilisierung beteiligt sind.

H. Lange (Düsseldorf)

*Gupta, S. L. (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Sci., Calcutta 9, Indien). **Rückgang der Ionisation und mögliche Mizellenstrukturen in kolloidalen Seifenlösungen.** (Sci. and Cult. 23, 103–105, 1957.)

Überblick über die Deutung der sich beim Auftragen der Äquivalentleitfähigkeit von Seifenlösungen in Abhängigkeit von der Wurzel aus der Konzentration sich ergebenden Kurve vorliegenden Theorien unter Berücksichtigung der von den einzelnen Autoren vorgeschlagenen Mizellenmodelle. Es wird festgestellt, daß bis heute die schwache Leitfähigkeitszunahme der Lösungen nach Eintritt der Mizellenbildung noch nicht befriedigend erklärt werden konnte. Der Verfasser betrachtet es als einen wesentlichen Gesichtspunkt, daß in Anionen-seifenlösungen in jedem Falle in größerem Umfange Hydrolyse eintritt, wodurch eine Reduktion der Oberflächenladung und damit der Ionenadsorption erfolgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Yoke, J. T., III (Miami Valley Laboratories, Procter & Gamble Comp., Cincinnati, Ohio, USA). **Die Löslichkeit von Calciumseifen.** (J. Phys. Chem. 62, 753–755, 1958.)

Die Löslichkeit von Calciumlaurat, -palmitat, -stearat und -oleat in Wasser wurde bei 26,7° und

bei 60° C bestimmt. Die Seifen waren mit ^{45}Ca markiert, so daß ihre Konzentration in der gesättigten Lösung durch Aktivitätsmessungen ermittelt werden konnte. Für die beiden Temperaturen ergibt sich nur beim Oleat ein beträchtlicher Unterschied in der Löslichkeit. Die mit ihren gesättigten Lösungen im Gleichgewicht stehenden Calciumseifen enthalten Kristallwasser. Sie sind weder in saure noch in basische Seifen umgewandelt.

H. Lange (Düsseldorf)

*Kline, R. J. u. A. J. Ihde (Dep. of Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Die Wirkung von Seifen und anderen grenzflächenaktiven Stoffen auf die kritische Lösungstemperatur von Triäthylamin und Wasser.** (J. Colloid Sci. 13, 163–169, 1958.)

Die untere kritische Lösungstemperatur für die Mischbarkeit von Triäthylamin und Wasser wird durch anorganische Salze und in noch wesentlich höherem Maße durch Paraffinkettensalze erhöht. Die Wirksamkeit der letzteren nimmt mit steigender Länge der Paraffinkette zu. Mischungen aus anion- und kationaktiven Stoffen sind weniger wirksam, als bei additivem Verhalten zu erwarten wäre. Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen wird angenommen, daß die Paraffinketten mit den Kohlenwasserstoffanteilen des Triäthylamins in Wechselwirkung treten, während die polaren Gruppen der Paraffinkettensalze und die N-Atome des Triäthylamins durch Wasserstoffbrücken an das Wasser gebunden werden. Welche Rolle die Mizellbildung der Paraffinkettensalze bei diesen Vorgängen spielt, ist noch nicht völlig geklärt.

H. Lange (Düsseldorf)

*Nash, T. (Air Hygiene Lab., Central Public Health Lab., Colindale Avenue, London N. W. 9, Großbritannien). **Die Wechselwirkung einiger Naphthalinderivate mit einer Kationseife unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration.** (J. Colloid Sci. 13, 134–39, 1958.)

Lösungen von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) zeigen bei gleichzeitiger Anwesenheit bestimmter Naphthalinderivate weit unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k Viskoelastizität. Der Einfluß von Konzentration und Salzzusatz wurde im einzelnen untersucht. Es wird angenommen, daß die Naphthalinderivate, ähnlich wie es von Farbstoffen bekannt ist, schon unterhalb c_k eine Aggregation des CTAB induzieren. Möglicherweise entstehen dabei lineare Mizellen, an deren Außenseite die Moleküle des Naphthalinderivats radial adsorbiert werden.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

*Kuhn, W., E. Peterli und H. Majer (Physik.-chem. Inst. der Univ. Basel, Schweiz). **Zusammenhang zwischen der anomalen Gefrierpunktserniedrigung und dem mechanisch-elastischen Verhalten von Gelen.** (Z. Elektrochem. 62, 296–300, 1958.)

In Benzol gequollene Kautschukproben von unterschiedlichem Vulkanisierungsgrad werden auf ihren Quellungsgrad hin untersucht und ihr Elastizitätsmodul ermittelt. Aus dem Vergleich der Haltezeiten bei den Abkühlungskurven konnte eine Proportionalität zwischen Vulkanisierungsgrad und Benzolgefrümpunktserniedrigung festgestellt werden. Die Ursachen für die aufgetretene anomale Gefrierpunktserniedrigung sind in der Abscheidung

relativ kleiner Benzolkristalle zu suchen, weil im Innern des Kautschukgerüsts nur sehr kleine Hohlräume auftreten.

Aus statistisch-thermodynamischen Überlegungen lassen sich dann Beziehungen zwischen der im Kautschuknetzwerk möglichen Kristallgröße und dem Quellungsgrad herleiten, und die Gefrierpunktserniedrigung kann im voraus berechnet werden – in Übereinstimmung mit dem Experiment.

E. Barthel (Frankfurt a. M.)

*Watanabe, T. u. Y. Takasaki (Lab. of biophys. Chemistry, Coll. of Agricult., Univ. of Osaka Prefecture, Sakai, Japan). **Über den Vorgang thixotroper Gelbildung.** (Naturwiss. 45, 334–335, 1958.)

Vergleich von Versuchen mit 1,9–2,3% Vanadiumpentoxid und mit 2,4–9,3% Bentonit. Die Rate der Gelbildung wechselt zu gegebener Zeit (Min.) mit dem yield-Wert. Der Vorgang soll bei Bentonitteilchen mit Stellen der Schneide zur Oberfläche und dann der Ausbildung von Kartenhäusstrukturen (Kolloid-Z. 125, 86, 1952) beginnen, bei der Vanadiumverbindung mit linearer Assoziation der Teilchen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

*Arbuckle, A. W. u. C. T. Greenwood (Dept. of Chem., Univ., Edinburgh 9, Großbritannien). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an Stärken. 13. Fraktionierung von Hafer- und Weizenstärken.** (J. chem. Soc. 1958, 2626–2629.)

Das Verhalten von Laborpräparaten von Hafer- und Weizenstärken nach Fraktionierung durch Dispergieren und nach Ausziehen mit Wasser wurde kritisch untersucht. Durch wäßrige Extraktion bei verschiedenen Temperaturen (70° und 98°) konnte eine Subfraktionierung der Amylose erzielt werden. Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Stärkeprodukte wurden bestimmt und werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Arbuckle, A. W. u. C. T. Greenwood (Dept. of Chem., Univ., Edinburgh 9, Großbritannien). **Physikalisch-chemische Untersuchungen an Stärken. 14. Der Einfluß von Säuren auf Körner von Weizenstärke.** (J. chem. Phys. 1958, 2629–2631.)

Aus dem Vergleich mit dem Verhalten von Kartoffelstärke gegenüber Säuren muß man für Weizenstärke eine kompaktere Struktur annehmen, die eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber Dispergierung und Fraktionierung bedingt. Aus diesem Ergebnis wird auf grundsätzliche Unterschiede zwischen den in Knollen- und den in Getreidepflanzen anzutreffenden Stärken geschlossen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Blumenfeld, O. O. u. M. Levy (Depts. of Biochem., New York Univ. Colleges of Med. and of Dentistry, New York, N. Y., USA). **Spektral-photometrische und stöchiometrische Titrations von Ribonuklease in 8-molaren Harnstofflösungen.** (Arch. Biochem. Biophys. 76, 97–102, 1958.)

Stöchiometrische und spektralphotometrische Titrationskurven von Ribonuklease in 8-mol. Harnstofflösungen zeigen, daß die 6 Tyrosyl-hydroxylgruppen in gleicher Weise zur Abdissoziation von Wasserstoffionen fähig sind und einer

monotonen Titrationskurve folgen mit einem $pK_{(intr.)}$ -Wert von 10,67 und einem „elektrostatischen Wechselwirkungsfaktor“ von $\omega = 0,018$. Die Beobachtung, daß 3 dieser Gruppen in Wasser in wesentlich geringerem Maße als Wasserstoffionen-Donatoren wirken können als die übrigen drei Gruppen, wird auf intramolekulare Wasserstoffbindung zurückgeführt. Der niedrige Wert von ω in Harnstofflösung läßt eine Entfaltung des Ribonukleasemoleküls vermuten, und der verhältnismäßig niedrige $pK_{(intr.)}$ -Wert der 6 Gruppen läßt schließen, daß Wasserstoffbindung der Hydroxyle an Harnstofflösungen auftritt. Da Ribonuklease in 8-mol. Harnstofflösung aktiv bleibt, müssen die an der Wasserstoffbindung der Tyrosylhydroxyle beteiligten Struktureinheiten für die enzymatische Wirkung nicht essentiell sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Charlwood, P. A. (Natl. Inst. for Med. Res., The Ridgeway, Mill Hill, London N.W. 7, Großbritannien). **Elektrophoretisches Verhalten von menschlichem Serumalbumin bei $pH = 4$.** (Biochem. J. 69, 627–632, 1958.)

Für Serumalbumin wurden Elektrophorese-diagramme in Lösungen bei geringer Ionenstärke (0,02) und in Gegenwart verschiedener organischer Anionen aufgenommen. Die schneller wandernden Fraktionen wurden dabei in manchen Fällen aus dem Medium entfernt und nach Dialyse erneut der Elektrophorese unterworfen. Mit Radiojod markiertes Albumin wurde verwendet, um die Variation der spezifischen Aktivität innerhalb der verschiedenen Zonen zu demonstrieren. Sämtliche experimentellen Beobachtungen hier lassen sich leichter durch die Annahme von Protein-Ionenwechselwirkungen erklären als durch tatsächliche Proteinheterogenität.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Chung, C. W. u. H. R. Mahler (Dept. of Chem., Indiana Univ., Bloomington, Ind., USA). **Beziehungen zwischen Polyribonukleinsäuren und Nukleosid-triphosphaten.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3165 bis 3166, 1958.)

Untersuchungen über den Einbau von Adenosinmonophosphat in Polynukleotide, der durch ATP katalysiert wird, mit indizierten Materialien zeigen, daß die nichtsedimentierende Fraktion von Homogenaten aus embryonalen Hühnerherzen und -lebern drei Reaktionen katalysieren: 1. den Einbau von PP_4^{32} in Ribonukleosidtriphosphate, 2. die Pyrophosphorolyse von S—RNS, einer bestimmten Polyribonukleinsäure und 3. den Einbau von ATP-8- C^{14} in eine $HClO_4$ -unlösliche, hauptsächlich polymere Fraktion.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Bach, S. J. u. J. D. Killip (Dept. of Physiol., Univ. of Bristol, England). **Reinigung und Kristallisation von Arginase.** (Biochim. Biophys. Acta 29, 273–280, 1958.)

Es wird eine reproduzierbare Methode für die Reinigung von Arginase beschrieben. Im letzten Stadium der Reinigung werden die Arginasekristalle erhalten und umkristallisiert. Die spezifische Aktivität der Kristalle war beträchtlich höher als die der Lösung, aus der die Kristalle abgeschieden worden waren, und nahm nach dem Umkristallisieren nur wenig zu. Die spezifische Aktivität (= $Q_{Harnstoff}$ -Wert) der aus den Kristallen hergestellten Enzymlösung betrug ungefähr 170000.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Wang, J. H. (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Hämoglobin-Untersuchungen. II. Ein synthetisches Material mit hämoglobinhähnlichen Eigenschaften.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3168–3169, 1958.)

Die Darstellung eines Films, der Hämindiäthylester in einer Muttersubstanz von Polystyrol und Phenylätherimidazol enthält, wird beschrieben. Untersuchungen des Absorptionsspektrums nach Sauerstoffbehandlung und -entzug zeigen, daß ein gutes Analogon zum Hämoglobin vorliegt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Tendeloo, H. J. C. u. A. Krips (Lab. of Phys. and Coll. Chem., Agricult. Univ., Wageningen, Niederlande). **Elektrochemische Untersuchungen an Paraffin-Membranen IV. Messung der Bindung von Calcium-Ionen durch menschliches Serumalbumin.** (Rec. trav. chim. 77, 678–681, 1958.)

Die Bindung von Calcium-Ionen durch menschliches Serumalbumin wurde mit einer Calciumoxalat-haltigen Paraffin-Membran als Elektrode untersucht, um die Anwendungsmöglichkeit und Wirksamkeit einer solchen Elektrode zur Bestimmung von Calcium-Ionen in geringen Konzentrationen festzustellen. Dabei wurde gefunden, daß ein Gramm Serumalbumin $0,13 \pm 0,02$ Milligrammatome Calcium-Ionen bindet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Rao, M. S. N. u. H. Lal (Dept. of Chem., Clark Univ., Worcester 10, Mass., USA). **Metall-Protein-Wechselwirkungen in Pufferlösungen. II. Polarographische Untersuchung der Wechselwirkung von Zn^{II} und Cd^{II} mit Rinderalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3222–3236, 1958.)

Die Genauigkeit der Methoden zur Untersuchung von Bindungsgrößen an Proteinen, einmal mittels polarographischer Messung und zum anderen mittels Gleichgewichtsdialyse, ist vergleichbar. Die polarographische Untersuchung der Konkurrenzreaktion zwischen Zn^{II} und Cd^{II} bei der Wechselwirkung mit Rinderalbumin zeigt, daß das Albumin zwei Gruppen besitzt, die reaktionsfähiger sind als Imidazol und leichter mit Zn^{II} als mit Cd^{II} reagieren. Es wurde festgestellt, daß die wirkliche Konstante der Wechselwirkungsreaktion von Cd^{II} mit Rinderalbumin, dessen reaktionsfähigste Stellen schon mit Zn^{II} -Ionen besetzt sind, gut mit dem Erwartungswert für eine 1:1-Wechselwirkung mit den Imidazolgruppen übereinstimmt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Rao, M. S. N. u. H. Lal (Dept. of Chem., Clark Univ., Worcester 10, Mass., USA). **Metall-Protein-Wechselwirkungen in Pufferlösungen. III. Wechselwirkung von Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , Co^{II} (und Ni^{II}) mit nativem und modifiziertem Rinderalbumin.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3226–3235, 1958.)

Aus elektrophoretischen Untersuchungen wurden quantitative Bindungsgrößen für die Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Rinderalbumin erhalten. Es wird angenommen, daß 2 bis 3 Gruppen des Proteins, nämlich eine Imidazolgruppe und ein benachbarter Peptid-Stickstoff oder -Sauerstoff, für das Anfangsstadium der Cu^{II} -, Zn^{II} - und Cd^{II} -Wechselwirkung mit dem Protein verantwortlich sind. Co^{II} (und wahrscheinlich Ni^{II}) sind jedoch durch freie Carboxylgruppen des Albumins gebunden. Eine mögliche Erklärung dieser unterschiedlichen Reaktionsweisen sowie der Auswirkung von Acetylierung und Veresterung des

Serumalbumins wird gegeben. Der Einfluß der Konkurrenzreaktion von Imidazolgruppen und Carboxylgruppen mit den Metallionen, die von Konfigurationsänderungen des Proteins begleitet werden kann, auf die Metall-Protein-Wechselwirkungen wird diskutiert.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Raacke, J. D. (Hormone Res. Lab., Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Elektrokinetische Änderungen im Stärke-Medium bei der Zonen-elektrophorese.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3055 bis 3060, 1958.)

Untersuchungen zur Kennzeichnung der Faktoren, die die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit auf Stärke beeinflussen, wurden vorgenommen. Es wurde gefunden, daß merkliche Änderungen der Leitfähigkeit und des p_H -Wertes der Pufferlösung im Stärke-Medium auftreten, die ihrerseits Änderungen der Elektrizitätsmenge verursachen. Diese Änderungen werden auf die Ionenaustauschereigenschaften der Stärke zurückgeführt, da sie sich durch Waschen der Stärke mit Pufferlösung vor dem Experiment weitgehend ausschalten lassen. Die am besten reproduzierbaren Messungen der Wanderungsgeschwindigkeit wurden erhalten, wenn die Feldstärke in V/l gemessen wurde. Für den Vergleich mit Wanderungsgeschwindigkeiten in freier Lösung werden Korrekturen für höhere Ionenstärken im festen Medium vorgeschlagen.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Hill, T. L. (Dept. of Chem., Univ. of Oregon, USA). **Ladungsverteilung in Proteinmolekülen. II.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3241–3242, 1958.)

In einer früheren Veröffentlichung (T. H. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1577, 1956) wurde die linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung aufgestellt und für ein kugelförmiges Proteinmolekül mit gleichmäßig verteilten dissoziierbaren Gruppen, das vom Elektrolyten durchdrungen werden kann, numerisch gelöst. Die vorliegende Arbeit behandelt das gleiche Problem, jedoch ohne Linearisierung der Poisson-Boltzmann-Gleichung.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Ferington, T. u. A. V. Tobolsky (Frick Chem. Lab., Princeton Univ., Princeton, N. J., USA). **Organische Disulfide als Initiatoren der Polymerisation. II.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3215–3222, 1958.)

Die Untersuchung von Tetramethyl-thioharnstoffdisulfid (TMTD) als Initiator der Polymerisation von Methylmethacrylat wurde auf 60° und 80° C ausgedehnt. Den experimentellen Ergebnissen genügt eine Gleichung, die der für eine Benzoylperoxyd-Katalyse sehr ähnlich ist und auch in die gleiche Größenordnung fällt wie diese, obwohl die S—S-Bindung viel stärker ist als die O—O-Bindung. TMTD hat auch eine verzögernde Wirkung, die bei 30° C, wo der Initial-Effekt noch nicht auftritt, untersucht und auf eine Radikalreaktion zurückgeführt wurde. Ein Vergleich von Vulkanisations- und Polymerisationsreaktion mit TMTD zeigt Ähnlichkeiten in den Anfangsstadien auf. Die Untersuchung von Tetramethyl-thioharnstoffmonosulfid in der gleichen Weise ergab, daß hier keine Verzögerung eintritt. Die Aktivierungsenergien der Polymerisationsreaktionen mit TMTD und TMTM sind nur wenig verschieden.

Nach Beobachtungen der Photoaktivität von TMTD werden die Reaktionsmechanismen eingehend diskutiert. A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Tanaka, K. (Lab. of Biochem., Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, Japan). **Fraktionierung einer gegen Ribonuklease widerstandsfähigen Substanz an ECTEOLA-Zellulose.** (Bull. Chem. Soc. Japan 31, 393–396, 1958.)

Aus Hefe-Ribonukleinsäure gewonnene, gegen Ribonuklease beständige Komponenten wurden in einer Ecteola-Zellulosesäule fraktioniert. Die Eluierung wurde mit einem Puffer aus NaCl und neutralem Phosphat als Lösungsmittel vorgenommen, wobei die NaCl-Konzentration stufenweise erhöht wurde. Die Trennung der Oligonukleotide wurde dabei offensichtlich durch ihre Molekülgröße bewirkt. Die höhermolekularen Substanzen, die sich unter den Reaktionsprodukten der Ribonuklease der Pankreas befanden, waren sehr reich an Guanylsäure.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Tombs, M. P. (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, Großbritannien). **Die Heterogenität des β_2 -Lactoglobulins.** (Biochem. J. 69, 491–495, 1958.)

In Acetatpuffern unterhalb $p_H = 5,2$ zeigen sich bei elektrophoretischen Analysen von β_2 -Lactoglobulin nur teilweise aufgelöste sinkende, dagegen sehr deutlich aufsteigende Gradienten. Oberhalb $p_H = 5,2$ wird die sinkende Grenzschicht schärfer, die aufsteigende dagegen verwaschen. Bei Löslichkeitsbestimmungen in variierenden Lösungsmitteln fand man 2 Wendepunkte und 2 Unstetigkeitsstellen, die wahrscheinlich auf die Anwesenheit bestimmter kleinerer Komponenten zurückzuführen sind; deren Anteil betrug wahrscheinlich höchstens 10% der Gesamtmenge. Die bei Löslichkeitsuntersuchungen in konstantem Lösungsmittel aufgenommenen Diagramme zeigen einen für die Lösungsbildung charakteristischen Verlauf. Bei der Fraktionierung zur Abtrennung der kleineren Komponenten erhielt man eine Hauptfraktion aus langsamer wandernder Substanz und eine, in der die kleineren Komponenten konzentriert waren, die größere Wanderungsgeschwindigkeit zeigte als das unfractionierte Protein. Das gereinigte β_2 -Lactoglobulin gab dann eine normale Lösungskurve. Es wird angenommen, daß die Hauptursache für die elektrophoretische Heterogenität des β_2 -Lactoglobulins in der Assoziation in Lösung begründet ist, doch konnten hierfür noch keine exakten theoretischen Vorstellungen entwickelt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Ram, J. S. u. P. H. Maurer (Dept. of Pathol., Univ. of Pittsburgh, Penn., USA). **Modifiziertes Rinderserumalbumin. V. Immunochemische und andere Untersuchungen an Rinderserumalbumin nach Fällung mit Trichloressigsäure und Lösung in Äthanol.** (Arch. Biochem. Biophys. 76, 28–31, 1958.)

Das durch Fällung mit Trichloressigsäure und Lösung in Äthanol erhaltene Derivat des Rinderserumalbumins verhielt sich hinsichtlich seines immunochemischen Charakters analog dem nativen Protein. Untersuchungen des Verlaufes des Trypsinhydrolyse jedoch zeigten, daß das Derivat strukturell doch etwas abweicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Post, R. E. (Univ. of Illinois, USA). **Die Oberflächenaktivität von Dextranlösungen.** (Diss. Abstr. 18, 421, 1958; Publ. Nr. 25.266; Dissertation 1957, Teil II; 132 S., für beide Teile.)

Eine Apparatur zur Messung der Absolutwerte der Oberflächenspannung von Lösungen wurde

entwickelt, die nach der Methode von *Ruyssen* u. *Loos* arbeitet. Hiermit fand man für Lösungen von Dextran mit großem Molekulargewichtsbereich keine Anzeichen für das Vorliegen von Oberflächenaktivität.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kapoor, R. C.* (Chem. Dept., Univ. of Allahabad, Indien). **Alkalische Denaturierung von Rinderserumalbumin. (*Vijnana Parishad Anusandhan Patrika* 1, Nr. 2, 1958; 5 S.)

Durch Bestimmung der Veränderungen im SH- und SS-Gehalt der Proteinmolekel wurde die Denaturierung von Serumalbumin in 0,1-m NaOH-Lösung verfolgt. Durch amperometrische Titration ließ sich dabei das Auftreten von 2 verschiedenen Typen von SH-Gruppen mit fortschreitender Hydrolyse feststellen. Hiervon ist die eine Art polarographisch aktiv, die andere dagegen inaktiv. Die Reaktion kann bis zur vollständigen Spaltung der Proteinmolekeln in kleinere Einheiten verlaufen. Durch Spuren von Sulfid wird der Denaturierungsprozeß stark beeinflusst.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Oss, C. J.* (Van't Hoff Lab., Univ., Utrecht, Niederlande). **Verfolgung von nicht im Gleichgewichtszustand befindlicher Wechselwirkung zwischen Proteinen und Natrium- bzw. Kaliumionen mittels Ultrafiltration. (*Recueil* 77, 479–486, 1958.)

Eine Ultrafiltrationsmethode wurde entwickelt zur Bestimmung der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen Natrium- bzw. Kaliumionen und gelösten Proteinen außerhalb des Gleichgewichtszustandes. Die Ergebnisse weichen von denen nach Gleichgewichtseinstellung zwischen Na^+ , K^+ und Proteinen zu beobachtenden ab. Es zeigte sich, daß manche der gelösten Proteine größere Mengen von K^+ als von Na^+ zurückzuhalten vermögen, vorausgesetzt, daß die Ionen relativ zum Protein kontinuierlich in eine Richtung strömen. Diese Eigenschaft scheint allerdings primär von der Herkunft des Proteins abhängig zu sein, vor allem vom gelösten Zustand im Gegensatz zur Gelform, und ist möglicherweise auf Lipoid-Verunreinigungen zurückzuführen. Die Methode der Ultrafiltration diente auch zur Berechnung der Gesamtmenge der bei den angewandten pH-Werten zurückgehaltenen Kationen. Sie ermöglichte ferner die Beobachtung einer Zunahme dieser Menge beim Übergang der Proteine in die Gelform. Es wird darauf hingewiesen, daß solche kinetischen Strömungsprozesse den tatsächlichen physiologischen Zuständen näherstehen als wahre Gleichgewichtseinstellungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Coddington, A. u. D. J. Perkins* (Dept. of Chem. Pathol., St. George's Hosp. Med. School, London SW 1, Großbritannien). **Der Einfluß chemischer Veränderungen auf die Aufnahme von Co^{2+} -Ionen durch menschliches Serumalbumin in wäßriger Lösung. (*Biochem. J.* 69, 45p, 1958.)

Unter Verwendung von ^{60}Co wurde die Bindung zwischen natürlichem und chemisch verändertem Serumalbumin und Kobaltionen untersucht. Zu diesem Zweck wurde Gleichgewichtsdialyse der Lösungen der Komponentengemische im pH-Bereich zwischen 4 und 8 durchgeführt. Bei den modifizierten Proteinen waren die polaren Seitenketten, vor allem die α -Aminogruppen des Lysins und die freie Carboxylgruppe von Glutamin- und Asparaginsäure, chemisch verändert. Eine Reihe chemischer und physikalischer Methoden wurde zur Bestim-

mung der Anzahl der modifizierten Gruppen und des Ausmaßes der Proteindenaturierung herangezogen. Die erzielten Resultate führen zu dem Schluß, daß die Bindung von Kobalt an Serumalbumin wahrscheinlich unspezifisch ist, obwohl einige Hinweise dafür sprechen, daß bei $\text{pH} = 6,5$ der Imidazolrest hauptverantwortlich ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Goldfarb, A. R.; E. Hoffmann u. N. Gutstein* (Dept. of Biochem., The Chicago Med. School, Chicago, Ill., USA). **Absorptionsspektrum der Peptidbindung: Grundlegende Eigenschaften von Peptiden und Proteinen. (*Arch. Biochem. Biophys.* 76, 161–167, 1958.)

Die Basizität einer Reihe von Peptiden und Proteinen wurde in Schwefel- und Essigsäure bestimmt. Die pK_a -Werte liegen hier alle in einem ziemlich engen Bereich. Der Zusammenhang zwischen diesen Befunden und der Theorie des Energieübertrages durch Peptidbindungen wird betrachtet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Joly, M.* (Inst. Pasteur, Paris, Frankreich). **Anomalien in der Strömungsdoppelbrechung bei sehr verdünnten Lösungen von Desoxyribonukleinsäure. (*J. Polymer Sci.* 29, 77–102, 1958.)

Der Einfluß der Konzentration auf die Strömungsdoppelbrechung von Lösungen des Natriumsalzes der Desoxyribonukleinsäure (DNS) wird an verschiedenen Proben untersucht. Bei der Quellung eines solchen Gels in molarer Kochsalzlösung löst sich DNS zunehmend. Aufeinanderfolgende Probenentnahmen erlauben es, Fraktionen abzutrennen, die sich durch ihre Eigenschaften in verdünnten Lösungen unterscheiden. Gewisse Fraktionen nämlich, besonders aus dem Anfangsstadium der Fraktionierung, zeigen bei Konzentrationen unter $2 \cdot 10^{-5}$ g/ml Anomalien in der Strömungsdoppelbrechung dahingehend, daß z. B. der Extinktionswinkel sehr rasch mit zunehmender Verdünnung abnimmt. Diese Änderung scheint eine bedeutende Verringerung der Partikelgröße und eine Zunahme der Anisotropie anzuzeigen. Für dieselben Proben von DNS liefern die Viskosimetrie und die Messungen in der Ultrazentrifuge keine Anzeichen für ein anomales Verhalten. Es wird die Frage diskutiert, ob der beobachtete Effekt auf Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekülen zurückgeführt werden kann. Gleichzeitig wird die Frage nach einem Modell aufgeworfen, das gleichermaßen mit den Ergebnissen der Strömungsdoppelbrechung, der Viskosimetrie und der Sedimentation verträglich ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Pasynskii, A. G.* (The Bach Biol. Inst., Acad. of Sci. of the U.S.S.R. Moskau, Rußland). **Ladung und Deformation von Proteinmolekülen. (*J. Polymer Sci.* 29, 61–68, 1958.)

Die Dichte von gleichsinnig geladenen Gruppen innerhalb eines Eiweißmoleküls ist bedeutend geringer als in Polyelektrolytmolekülen. Hieraus folgt, daß der Deformationsgrad der Proteinmoleküle, der durch die Ladung bedingt ist, ebenfalls viel geringer ist. Die Gestalt von Gelatineteilchen (aus Viskositätsmessungen bestimmt) hängt in gepufferter Lösung – wenn man für die Hydratation korrigiert – praktisch nicht vom pH ab, während sie sich in ungepufferter Lösung proportional zur 4. bis 5. Wurzel aus der Ladungszahl ändert. Bei Serumalbumin und Ovalbumin ist die Deformierung proportional der 25. bis 30. Wurzel. Dieser Ver-

gleich zeigt, daß die Deformierbarkeit von Fadenmolekülen wesentlich größer ist als von kugelförmigen. Für globuläre Eiweißstoffe ist eine Formel für den Elastizitätsmodul abgeleitet worden. Diese Beziehung enthält außer Dimensionsparametern die Zahl der Ladungen pro Molekül und die reziproke Dicke der Ionenwolke. Der hiernach berechnete Elastizitätsmodul für globuläre Eiweißmoleküle beträgt 10–40 kg/mm² (Weichgunmi: 0,14 kg/mm²). H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Sedláček, K. u. Š. Štokrová (Inst. of Chem., Czechoslovak Academy of Sci., Prag, Tschechoslowakei). **Das Verhalten von menschlichem Serumalbumin in saurer Lösung: Lichtstreuungsversuche.** (J. Polymer Sci. 29, 53–59, 1958.)

Das Verhalten von menschlichem Serumalbumin in saurer Lösung, welche Chloridionen enthält, sowie in Zitrat- und Acetatpuffern im pH-Bereich 1 bis 5 wurde durch Lichtstreuungsmessungen untersucht. Es wurde gefunden, daß die reduzierte Intensität des Streulichtes mit abnehmendem pH zunimmt. Dieser Effekt ist am stärksten in Acetatpuffern ausgeprägt, weniger in Zitratpuffern, noch weniger in NaCl-haltigen Lösungen und äußerst wenig in Lösungen von geringer Ionenstärke und in Wasser. Dieses Phänomen kann nicht nur der Gegenwart von lipoiden Substanzen zugeschrieben werden, vielmehr muß eine Komplexbildung ebenfalls in Betracht gezogen werden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Blombäck, B. (Chem. Dept. II, Karolinska Inst., Stockholm 60, Schweden). **Untersuchung der Wirkung von thrombischen Enzymen auf Rinderserumalbumin, verfolgt durch N-Endgruppenbestimmung.** (Arkiv för Kemi 12, 321–335, 1958.)

Die proteolytische Wirkung von Thrombin auf Rinderserumalbumin wurde untersucht. Es ließ sich zeigen, daß das Auftreten von N-terminalen Glycylresten während der Transformation von Fibrinogen zu Fibrin hinsichtlich der Zeit nach einer zweiphasigen Funktion erfolgt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Peptidkette B mit geringerer Geschwindigkeit in Freiheit gesetzt wird als die Kette A während der Anfangsstufe der Transformation. Die Abhängigkeiten der Thrombinwirkung von pH-Wert, Ionenstärke und Temperatur, wie auch von der Konzentration von Enzym und Substrat wurden ebenfalls verfolgt. Durch Heparin, gleichgültig, ob allein vorhanden oder zusammen mit seinem Cofaktor, im Plasma war stets eine Inhibierung der Proteolyse durch Thrombin zu erzielen. Bei der Koagulation von Rinderfibrinogen mit Reptilase wird ausschließlich Peptid A frei.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Bayley, S. T. u. C. T. Bishop (Div. of Appl. Biol., Nat. Res. Lab., Ottawa, Canada). **Die Rolle nichtglukosidischer Reste bei der Bestimmung der Kristallinität der nativen Zellulose.** (Biochim. Biophys. Acta 29, 209–211, 1958.)

Bei Versuchen mit verschiedenen Zellulosearten zur Ermittlung von Monosacchariden, deren Vorkommen ein Maß für den Gehalt an kristallinischer Zellulose ist, wurde festgestellt, daß kein einfacher, unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an nichtglukosidischen Zuckern und dem Grad der Kristallinität bzw. der Größe der kristallinen Bereiche besteht. Für die Erklärung der Abweichungen im Gehalt an kristallinen Bereichen bei nativen Zellulosen auf Grund von

„Fehlordenungen“ werden zwei Möglichkeiten diskutiert: Die Anwesenheit von Spuren-Resten („trace residues“), das sind nichtglukosidische Zucker, oder aber das Auftreten anderer als β -1,4-Verknüpfungen der Glukosemoleküle.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Beer, M. (Div. of Appl. Biol., Nat. Res. Council of Canada, Ottawa, Kanada). **Infrarotuntersuchungen der Struktur des Proteins im Tabakmosaikvirus.** (Biochim. Biophys. Acta 29, 423, 1958.)

Zur Entscheidung der Frage, ob die Polypeptidketten der ausgestreckten β -Form mit der Achse der Viruspartikel parallel laufen oder ob α -Helices mit den Helixachsen senkrecht zur Viruspartikelachse gelagert sind, wurde in einer beschriebenen Anordnung das Spektrum von TMV-Gel mit polarisiertem Infrarotlicht untersucht. Es zeigte sich, daß die breite Bande in der Nähe von 700 cm⁻¹, die von der Schwingung der NH-Gruppe aus der Ebene heraus herrührt, einen parallelen Dichroismus mit einem dichroitischen Verhältnis von 1,2 aufweist, was darauf hindeutet, daß die zweite Möglichkeit (s. o.) verifiziert ist. Da der beobachtete Dichroismus aber sehr klein ist, bleibt noch zu klären, ob die α -Helices nicht genau senkrecht zur Viruspartikelachse stehen oder ob nur ein kleiner Anteil des Proteins in der α -Helix-Konfiguration vorliegt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Felix, K., A. Goppold-Krekels, O. Schiff u. T. Yamada (Inst. für vegetative Physiol., Univ. Frankfurt a. M.). **Nukleoprotamin.** (Z. physiol. Chem. 311, 256–259, 1958.)

In den Spermienkernen und den Nukleoprotaminen der Regenbogenforelle, des Bachsaiblings und der Bachforelle wurden neben den Aminosäuren, die in den isolierten Protaminen enthalten sind, noch zusätzliche gefunden. Diese sind bei der Regenbogenforelle Asparaginsäure und Glutaminsäure, beim Bachsaibling und bei der Bachforelle außerdem noch Isoleucin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Fraser, R. D. B. u. T. P. MacRae (Biochem. Unit, Wool Textile Res. Lab., C. S. I. R. O., Parkville, N. 2, Melbourne, Victoria, Australien). **Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktionen in α -Keratin.** (J. Chem. Phys. 28, 1120–1125, 1958.)

Durch eine quantitative Untersuchung der Wasserstoff-Deuterium-Austauschreaktion in α -Keratin mit Hilfe der Infrarot-Spektralanalyse wurde nachgewiesen, daß bei 30° nach 50 Stunden ungefähr 30% der Peptidbindungen nicht reagiert hatten. Zwischen 50 und 1000 Stunden fand keine weitere Austauschreaktion statt, durch Erhöhung von pH-Wert und Temperatur konnte jedoch zusätzlicher Austausch hervorgerufen werden. Es wird festgestellt, daß die nicht reaktionsfähigen Peptidbindungen wahrscheinlich in organisierten Bereichen der Moleküle, in den Mikrofibrillen, auftreten und daß in den Seitenketten vollständiger Austausch der entsprechenden Wasserstoffatome stattfindet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Fraser, R. D. B. u. T. P. MacRae (Biochem. Unit, Wool Textile Res. Lab., C. S. I. R. O., Parkville N. 2, Melbourne, Victoria, Australien). **Folgerungen aus äquatorialen Röntgenstrahlen-Beugungsbildern von α -Keratin auf die Struktur.** (Biochim. Biophys. Acta 29, 229–239, 1958.)

Eine in der Intensität gesteigerte Kleinwinkel-methode der äquatorialen Röntgenstrahlenbeugung von α -Keratin durch die Reaktion mit Osmium-tetroxyd wird als Grundlage für die Umdeutung von Folgerungen aus der äquatorialen Beugung auf die Struktur angewandt. Die bei 86, 45 und 28 Å auftretenden Maxima werden der Gestalt und der Anordnung der Mikrofibrillen zugeschrieben, während die um 9,8 Å gehäufte Gruppe von Reflexionen dem Gehalt an Mikrofibrillen zugeordnet wird. Es wird gezeigt, daß das Bild des 9,8 Å-Maximums aus einem Modell von unregelmäßig dicht gepackten α -Helices vorausgesagt werden kann, obwohl dies nicht die Möglichkeit ausschließt, daß sich jede Mikrofibrille aus Compound-Helices zusammensetzt. A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Gibbs, J. H. u. E. A. Di Marzio (American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Theorie der Helix-Knäuel-Umwandlungen in Polypeptiden.** (J. chem. Phys. 28, 1247–1248, 1958.)

Es wird eine theoretische Untersuchung der Helix-Knäuel-Umwandlungen von Polypeptiden in Lösung abgehandelt. Eine Helix-Konfiguration kann gestört werden und dadurch in eine Knäuelkonfiguration übergehen, wenn an den Enden der Wendel nur eine Peptid-Wasserstoff-Brücke gelöst oder wenn in der Mitte mindestens drei aufeinanderfolgende Peptid-Wasserstoff-Brücken zerstört werden. Für beide Möglichkeiten und für den Fall, daß sie gleichzeitig eintreten, werden die statistischen Verteilungsfunktionen angegeben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Grohn, H. u. S. Augustat (Org.-Chem. Inst. der Pädagogischen Hochschule Potsdam, Potsdam). **Die mechano-chemische Depolymerisation von Kartoffelstärke durch Schwingmahlung.** (J. Polymer Sci. 29, 647–661, 1958.)

Die Mahlung von Kartoffelstärke in Schwingmühlen führt bei zweckmäßigem Füllverhältnis neben einer mechanischen Zerstörung des Korns auch zur Depolymerisation der Amylose und des Amylopektins zu Dextrinen. Die Vermahlbarkeitsgrenzen liegen bei etwa 10–30 Anhydroglucose-Einheiten. Die fortschreitende Depolymerisierung wurde durch potentiometrische Titration mit Jod verfolgt. Thermische Abbaureaktionen während des Mahlvorganges werden nicht angenommen, da auch bei -15°C keine Veränderung des Mahleffektes festgestellt wurde. Wesentlich hängt die Mahlwirkung vom Wassergehalt der zu vermahlenden Stärke ab. Es wird deshalb die Hypothese aufgestellt, daß es sich bei dem Abbau von Stärke durch Schwingmahlung um eine mechanisch aktivierte Hydrolyse handelt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Guinand, S. (Laboratoire de Biologie physico-chimique de la Faculté des Sciences, Institut de Biologie physicochimique, Paris, Frankreich). **Versuche mit Kryoglobulin.** (J. Polymer Sci. 29, 497–503, 1958.)

Kryoglobuline sind Eiweißstoffe, die in der Kälte ausfallen und die diese Eigenschaft durch stufenweise Überführung von 37° auf 4° verlieren können. Die Struktur des ausfallenden Geis wird mit den Methoden der Lichtstreuung und der Ultrazentrifuge untersucht. Von den drei gefundenen Komponenten hat die Hauptkomponente ein Molekulargewicht von 1150000 ± 100000 , aus der Lichtstreuung berechnet. Dissymmetrie

und Depolarisation zeigen, daß das Molekül ein Stäbchen mit dem Anisotropiefaktor $\pm 0,25$ sein muß. Die Länge beträgt etwa 1100 Å und das aus Lichtstreuung und Sedimentationskonstante bestimmte Achsenverhältnis etwa 26. Wenn das Kryoglobulin die Eigenschaft, in der Kälte auszufallen, verloren hat, zeigen sein Molekulargewicht und seine Dimensionen keine Änderungen. Man beobachtet jedoch eine Abänderung des Sedimentationsdiagramms. H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Hecht, L. I., M. I. Stephenson u. P. C. Zamecnik (John Collins Warren Lab., Harvard Univ., Mass. Gen. Hosp., Boston, Mass., USA). **Die Abhängigkeit der Bindung von Aminosäuren an lösliche Ribonukleinsäure von der Anwesenheit von Cytidintriphosphat.** (Biochim. Biophys. Acta 29, 460–461, 1958.)

Es wurden Untersuchungen über die intermediäre Bildung von Aminosäure-Nukleotid-Verbindungen bei der Inkorporation von Aminosäuren in Proteine vorgenommen. Bei den mit indizierten Aminosäuren durchgeführten Versuchen zeigte es sich, daß die Bindung von Aminosäuren an RNS von der Anwesenheit von Cytidintriphosphat (CTP) abhängt. Während ATP für den Aktivierungsschritt, der der Bindung von Aminosäuren an RNS vorausgeht, erforderlich ist, nimmt CTP an dieser Aktivierung nicht teil. Die Cytosin- und Adenin-Nukleotide, die durch Addition an die RNS deren Endgruppen bilden, stellen jedoch funktionelle Gruppen dar, die die Bindung der aktivierten Aminosäuren an die RNS ermöglichen.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Keilin, D. u. P. Nicholls (Molteno Inst., Univ. of Cambridge, England). **Reaktionen von Katalase mit Wasserstoffperoxyd und Wasserstoffdonatoren.** (Biochim. Biophys. Acta 29, 302–307, 1958.)

Drei verschiedene Katalase-Peroxydverbindungen wurden erhalten (I, II und III). Die Reaktionen von II wurden in Anwesenheit verschiedener Wasserstoffdonatoren, die sich im Hinblick auf ihren Einfluß auf II in 6 verschiedene Gruppen einteilen lassen, untersucht. 1. Donatoren, wie Ferrocyanid und Ascorbinsäure, die die Reduktion von I zu II beschleunigen, aber inaktiv gegen II sind. 2. Donatoren, wie Phenole, die sowohl die Reduktion von I zu II wie die Reduktion von II zum freien Enzym beschleunigen. 3. Donatoren, wie Alkohole und Formiate, die I direkt zum freien Enzym reduzieren und inaktiv gegen II sind. 4. Donatoren, wie Natriumnitrit, die I direkt und auch II zum freien Enzym reduzieren. 5. Donatoren, wie Natriumazid und Hydroxylamin, die I zur Fe(II)-Form und II zur Fe(III)-Form des Enzyms reduzieren. 6. Donatoren, wie Wasserstoffperoxyd, die I zum freien Enzym reduzieren und aus II die Verbindung III bilden.

Vergleiche der Reaktionsweisen von Peroxydase und Katalase werden angestellt und diskutiert.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Meyerhoff, G. (Institut für phys. Chemie der Univ. Mainz). **Neuere Bestimmungen des Molekulargewichtes und der molekularen Konstanten von Zellulosenitrat in Lösung.** (J. Polymer Sci. 29, 399–410, 1958.)

Für zwölf fraktionierte und ein unfraktionierte Präparat von nitrierter Baumwolle (N-Gehalt = 13,8%) wurden Sedimentations- und Diffusionskonstanten gemessen. Das Z-Mittel des Molekular-

gewichtes soll mit der Viskositätszahl in Aceton bei 20° C durch die *Staudinger*-Gleichung verknüpft sein:

$$[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-3} \cdot M_z^{1,00}$$

in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ beim Gradienten Null. Die aus der Lichtstreuung berechneten Molekulargewichte sollen bei gleicher Viskositätszahl durchweg höher liegen. Die Knäueldurchmesser werden nach der Theorie von *Debye-Bueche-Peterlin* berechnet. Da die Bestimmung des Molekulargewichts aus der Ultrazentrifuge und aus der Lichtstreuung zu ziemlich verschiedenen Ergebnissen gelangt, lassen sich die Knäuelradien als Funktion des Molekulargewichtes bei den verschiedenen Methoden nicht vergleichen. Für alle Molekulargewichte soll die Auftragung r^2 gegen M im logarithmischen Maßstab eine Gerade sein mit der Neigung 1,34, anstelle von 1,00 beim idealen Knäuel. Der Verfasser findet keinen Anhaltspunkt dafür, daß die Beziehung $r^2 \sim M$ noch als Grenzesetz für extrem hohe, nicht mehr meßbare Molekulargewichte erreicht wird.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Smith, E. L., R. L. Hill u. A. Borman* (Lab. for Study of Hereditary and Metabolic Disorders, Univ. of Utah, Coll. of Med., Salt Lake City, Utah, USA). Die Aktivität von Insulin, das mit **Leucin-Aminopeptidase abgebaut wurde. (Biochim. Biophys. Acta 29, 207–208, 1958.)

Es wurden Untersuchungen der hormonalen Aktivität von Insulin durchgeführt, das vorher mit **Leucin-Amino**peptidase teilweise sehr stark hydrolysiert war. Obwohl nur noch 28% der B-Kette erhalten waren, lag die Aktivität des Insulins noch bei 44% des ursprünglichen Wertes. Da die **Leucin-Amino**peptidase nur von dem N-terminalen Ende der Kette her abbauen kann, wird versucht, an Hand der Ergebnisse die hormonale Aktivität in der Insulinmolekel zu lokalisieren.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

**Srivastava, H. C. u. G. A. Adams* (Div. of Appl. Biol., Natl. Res. Council Labs., Ottawa, Canada). Uronsäuren aus der Hemizellulose der Jutefaser. (Chem. & Ind. 1958, 920.)

Die bei der Hydrolyse mit 0,5 n-Schwefelsäure nach 7 Stunden aus Jutefasern gewonnenen sauren Komponenten (Uronsäuren) wurden durch eine Reihe physikalischer und chemischer Methoden hinsichtlich ihrer individuellen Struktur charakterisiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stachelin, M.* (Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). Die Reaktion der Nukleinsäure des **Tabakmosaikvirus mit **Formaldehyd**. (Biochim. Biophys. Acta 29, 410–417, 1958.)

Für die Inaktivierung der Infektionseigenschaft der Nukleinsäure des **Tabakmosaikvirus** (TMV) sind geringere Konzentrationen von **Formaldehyd** erforderlich als für die Inaktivierung von unzerstörtem TMV. Die Menge an gebundenem **Formaldehyd** bei halber Inaktivierung beträgt etwa 400 Moleküle für eine intakte Viruspartikel und etwa 20 Moleküle für die isolierte Nukleinsäure.

Die Reaktion von **Formaldehyd** mit der Nukleinsäure scheint spezifisch für die Aminogruppen der Basen zu sein. Jedoch tritt nur geringe Reaktion ein in den Fällen, wo die Aminogruppen wahrscheinlich an starken Wasserstoffbindungen teilnehmen wie bei der DNS und dem 2-Kettenkomplex aus Polyadenyl- und Polyuridylsäure.

Der Verlauf der Reaktion schließt zwei Schritte ein, deren erster zu einer labilen Bindungsform führt, während der meiste **Formaldehyd** erst nach einer umfassenden Reaktion fester gebunden wird. Die Bindung von **Formaldehyd** durch RNS wird bei höheren Salzkonzentrationen bedeutend herabgesetzt, was darauf hindeutet, daß unter diesen Bedingungen weniger Aminogruppen reaktionsfähig sind. Ein Vergleich von TMV-RNS und Hefe- und Leber-RNS zeigt, daß die **Virusnukleinsäure** die reaktionsfähigste gegenüber **Formaldehyd** ist.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Takanami, M.* (The Nat. Inst. of Animal Health, Kodaira, Kokubunji P. O., Tokyo, Japan). Die Isolierung von **Ribonukleinsäure aus dem **Cytoplasma-Ribonukleoprotein-Komplex**. (Biochim. Biophys. Acta 29, 430–431, 1958.)

Nachdem in einer vorausgegangenen Arbeit des Autors (*M. Takanami, J. Histochem. and Cytochem.* 5, 503, 1957) die Präparierung einer **Ribonukleoprotein-Komponente** des Cytoplasmas (eRN-P) durch Ultrazentrifugation und Differentialzentrifugation gelungen war, wird im vorliegenden Bericht die Isolierung von RNS aus dem eRN-P, das aus dem Cytoplasmahomogenat von Kaninchenleber hergestellt wurde, beschrieben. Bei bestimmtem pH-Wert ist es möglich, den **Ribonukleoproteinkomplex** irreversibel zu dissoziieren und durch anschließende Ultrazentrifugation die RNS vom Protein zu trennen. Das RNS-Präparat hat das Molekulargewicht 32000 und zeigt weitgehende Homogenität. Eine Reihe physikalischer Konstanten wird angegeben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Takemura, S.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Nagoya Univ., Nagoya, Japan). Hydrazinolyse der **Desoxyribonukleinsäure von **Heringssperma**. (Biochim. Biophys. Acta 29, 447–448, 1958.)

Untersuchungen von DNS aus dem Sperma des Heringes werden beschrieben. Die zur Entfernung der Pyrimidine angewandte Hydrazinolyse der DNS liefert ein nicht dialysierbares Produkt, dessen UV-Absorptionsspektrum sich deutlich von dem Spektrum der DNS unterscheidet. Die Bezeichnung „**Desoxyribo-apyrimidinsäure**“ wird für das Produkt vorgeschlagen, dessen weitere Untersuchung und Anwendung zur Auffindung allgemeiner struktureller Merkmale der DNS von Bedeutung sein kann.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Viswanatha, T., R. C. Wong u. I. E. Liener* (Dept. of Agricult. Biochem., Univ. of Minnesota, St. Paul, Minn., USA). Die **Pepsin-Aktivierung von **Acetyltrypsinogen**. (Biochim. Biophys. Acta 29, 174–179, 1958.)

Acetyltrypsinogen konnte durch Trypsin oder Chymotrypsin bei pH 7 in An- oder Abwesenheit von 3 m Harnstoff nicht aktiviert werden. Obgleich Trypsinogen selbst sich nicht durch Pepsin bei pH 3,4 aktivieren läßt, konnte das acetylierte Produkt unter den gleichen Bedingungen aktiviert werden. Maximale Aktivität trat bei 40%iger Lösung des Proteins in 3,6%iger **Trichloressigsäure** auf. Diese Aktivität blieb trotz nachfolgender Lösung von 80–90% des Proteins in **Trichloressigsäure** erhalten. Durch Ausfällung mit **Ammoniumsulfat** aus dieser Lösung konnte ein Präparat erhalten werden, das siebenmal aktiver war als das unfractionierte Produkt der Pepsinverdauung.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Zimm, B. H. u. J. K. Bragg (General Electric Res. Lab., Schenectady, N. Y., USA). **Theorie der eindimensionalen Phasenumwandlung in Polypeptidketten.** (J. chem. Phys. 28, 1246–1247, 1958.)

Nach Pauling u. Corey sollen statistisch verteilte Polypeptidketten in Lösung in die α -Helixform übergehen können. Dieser Übergang ist so scharf, daß er mitunter als Phasenumwandlung bezeichnet wird. Von der Tatsache ausgehend, daß keine zwei Phasen in einem eindimensionalen System gleichzeitig existieren können, zeigen die Verfasser an einem einfachen Modell, daß es sich in diesem Fall um keine Phasenumwandlung, sondern um eine sogenannte Umwandlung 1. Art handelt. Daß der Effekt so schlagartig eintritt, liegt daran, daß der erste Schritt zur Helixbildung mit einer großen Entropiereduktion verbunden ist. Sobald die erste Helix-Wendel gebildet ist, wirkt diese wie ein Kristallisationskeim, wodurch sich das ganze System durch die Ausbildung weiterer Wasserstoffbrücken stabilisiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Zubay, G. u. P. Doty (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Nukleinsäure-Wechselwirkungen mit Metallionen und Aminosäuren.** (Biochim. Biophys. Acta 29, 47–58, 1958.)

Konduktometrische Titrations und Gleichgewichtsdialyse-Messungen wurden durchgeführt, um einmal die Bindung von Na^+ , Mg^{++} und Cu^{++} -Ionen durch Desoxyribonukleinsäure (DNS) und zum anderen die Bindung von Aminosäuren durch DNS und RNS in Gegenwart von 0,2 m NaCl zu untersuchen. Es wurde festgestellt, daß ungefähr die Hälfte der Na^+ -Gegenionen durch elektrostatische Kräfte an die DNS gebunden ist. Mg^{++} -Ionen sind sehr schwach an spezifische Gruppen gekoppelt. Durch Hitzedenaturierung der DNS wird die Bindung jedoch sehr viel fester. Die Zahl der Gruppen beträgt etwa 70% der Nukleotide. Cu^{++} -Ionen sind fest an undenaturierte DNS gebunden und rufen merkliche Aggregation hervor.

Arginin wird bis zu 6 Molekülen pro 100 Nukleotide in 0,01 m Arginin-Lösung gebunden. Nicht-basische Aminosäuren, Serin und Glutaminsäure werden jedoch nur unbedeutend von nativer und denaturierter DNS gebunden. Auch die Bindung von Glutaminsäure, Threonin und Prolin durch RNS ist sehr gering.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

*Arcus, C. L. u. R. J. S. Matthews (Battersea Coll. of Technol., London S.W. 11, Großbritannien). **Die Lösungseigenschaften eines Copolymers aus Styrol und Vinylphosphonsäure.** (Chem. & Ind. 1958, 890–891.)

Beschreibung der Synthese eines Copolymers aus Styrol und Vinylphosphonsäure. Bei der Aufnahme von Verdünnungsreihen alkalischer Lösungen dieser Substanz bei $\text{pH} = 9$ ergab sich bei niedrigen Konzentrationen ($< 0,4$ Mol/l) ein plötzlicher steiler Viskositätsabfall. Die Viskosität der Lösungen nimmt oberhalb $c = 0,6$ Mol/l mit steigenden pH -Werten zu. Wahrscheinlich geht bei niedriger Acidität die Polysäure ziemlich in das Anion über, und es tritt Ladungsabstoß innerhalb der Kette ein, während dagegen bei niedrigen pH -Werten die Ionisation unterdrückt wird und die Knäuelung der Molekeln kompakter ist. Da die Viskositätswerte der Lösungen der direkt präpa-

rierten ziemlich von denen der durch Ansäuern nochmals umgefällten Substanz differieren und NaCl sich kaum auf diese auswirkt, wird vermutet, daß bei pH -Einstellung unter Verwendung einer starken Säure die Polymerenkette im Gegensatz zur direkten Lösung in Alkali kontrahiert wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Bamford, C. H., A. D. Jenkins u. R. Johnston (Courtaulds Limited, Res. Lab., Maidenhead, Berkshire, Großbritannien). **Der Einfluß von Salzen auf die Polymerisationskinetik von Vinylverbindungen in nichtwäßrigen Systemen.** (J. Polymer Sci. 29, 355–366, 1958.)

Die Polymerisation von Vinylverbindungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, z. B. Dimethylformamid, wird bei einer Anzahl anorganischer Salze sowohl durch den kationischen als auch den anionischen Bestandteil beeinflusst. Kationen von Metallen, die mehrere Wertigkeitsstufen besitzen, können durch Einelektronenübertragungsprozesse Kettenabbrüche hervorrufen. Bei Gegenwart von Eisen-III-chlorid, das nach der Elektronenübertragung als Eisen-II-chlorid vorliegt, sind eine Reihe von Polymerisationsvorgängen bei Vinylverbindungen hinsichtlich ihrer Kinetik untersucht worden. Die absoluten Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchreaktionen sind berechnet worden. Es wird betont, daß diese Reaktionen eine brauchbare Methode zur Bestimmung der Startgeschwindigkeit liefern. Sogar das Kation des Lithiums, das nur in einer Wertigkeitsstufe vorliegen kann, soll die Polymerisationskinetik beeinflussen können, wie es der Fall des Acrylnitril zeigt, was durch eine Assoziation des Ions an die Radikale, wodurch deren Aktivität verringert wird, erklärt wird. Auch assoziierte Anionen sollen ähnliche Effekte hervorrufen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Breitenbach, J. W. u. H. Frittm (Chem. Inst. der Univ. Wien, Österreich). **Freie Radikale in fester Phase.** (J. Polymer Sci. 29, 565–571, 1958.)

Radikalbildende Substanzen geben – in festen Polymeren gelöst – unter geeigneten Reaktionsbedingungen freie Radikale ab, die sich in den hochpolymeren Substanzen verteilen. Bei der Reaktion zwischen Radikal und Polymer können sowohl Gruppen eingeführt als auch Ketten abgebaut werden. Unterhalb einer kritischen Temperatur ist die Reaktionsfähigkeit der Radikale so gering, daß eine Konservierung in dem Polymeren für längere Zeit möglich ist.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Chapiro, A. (Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, Paris, Frankreich). **Synthese von Pfpopf-Kopolymeren mit vorher der Einwirkung ionisierender Strahlung ausgesetzten Komponenten. I. Charakterisierung der Pfpopfungsreaktion bei vorbestrahltem Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. 29, 321–342, 1958.)

Die Tatsache, daß man bei an der Luft bestrahltem Polyäthylen die Bildung von Peroxyd-Brücken beobachtet, wird zur Darstellung von Pfpopf-Copolymeren verwendet. Vorbehandelte Polyäthylenfilme wurden in Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylcarbazol auf verschiedene Temperaturen erhitzt, wobei die Filme in dem Reaktionsmedium beträchtlich wachsen (Endgewicht gleich 100faches Anfangsgewicht). Die Kinetik dieser Reaktionen wurde zwischen 25° und 192° untersucht. Die Aktivierungsenergien zeigen eine auffällige Abhängigkeit von der Temperatur, bei der

die Aufpfropfung stattfindet, und zwar derart, daß oberhalb 100–110° die Aktivierungsenergie nur noch etwa halb so groß ist wie unterhalb dieses kritischen Temperaturbereiches. Diese Erscheinung wird dahingehend interpretiert, daß unterhalb von 100–110° Polyäthylen kristalline Bereiche enthält, die eine freie Diffusion des Monomeren einschränken, während über 110° im geschmolzenen amorphen Polyäthylen die Monomeren frei diffundieren.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Chatterjee, R. u. S. K. Chatterjee (Dept. of Electrical Comm. Engineering, Indian Inst. of Sci., Bangalore-3, Indien). **Einige Untersuchungen an dielektrischen Antennen.** – Teil 1. (J. Indian Inst. of Sci. 38b, 93–103, 1956.)

Zur Illustration einer theoretischen Behandlung der Intensität des Strahlungsfeldes einer angeregten dielektrischen Stabantenne mit kreisförmigem Querschnitt in einem entfernten Punkte, durch die die Ausdrücke zur Aufstellung der Strahlungsdiagramme in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Ebenen gefunden wurden, werden die theoretischen Polarkoordinatendiagramme für ein zylinderförmiges Polystyrolstäbchen bei einem Länge/Wellenlänge-Verhältnis von 3 und einem Durchmesser/Wellenlänge-Verhältnis von 0,46 angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Conix, A. (Chemical Res. Dept., Gevaert Photo-Products N. V., Mortsel, Belgien). **Aromatische Polyanhydride, eine neue Klasse hochschmelzender, faserbildender Polymere.** (J. Polymer Sci. 29, 343–353, 1958.)

Im Gegensatz zu aliphatischen Polyanhydriden zeigen Polyanhydride, die in der Hauptkette aromatische Kerne enthalten, eine beachtliche Beständigkeit gegen Wasser und hohe Schmelzpunkte. Es wurde eine Anzahl verschiedener aromatischer Polyanhydride hergestellt. Darstellung, Eigenschaften, Faserbildungsvermögen, Schmelzpunkte, Glasumwandlungspunkte und Kristallinität werden beschrieben. Es wurde der Versuch gemacht, einen Zusammenhang zwischen bestimmten physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Kristallisierbarkeit einerseits und der chemischen Struktur der betreffenden Polyanhydride andererseits, zu finden. Zum Schluß wird der Einfluß von p-Phenyl-, m-Phenyl-, Carbonyl-, Äther-, Thioäther usw. auf die Eigenschaften der Polymere diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Felsenfeld, G. (Dept. of Biophys., Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa., USA). **Theoretische Untersuchungen der Wechselwirkungen synthetischer Polyribonukleotide.** (Biochim. Biophys. Acta 29, 133–144, 1958.)

Die Reaktion von Polyadenylsäure mit Polyuridylsäure, bei der ein zweikettiger Poly-(A+U)-Komplex entsteht, wurde durch den Vergleich von experimentellen Untersuchungen mit dem aus einer Anzahl von möglichen Reaktionsmechanismen vorhergesagten Verhalten näher untersucht. Es wird gezeigt, daß das einzige Modell, dessen vorausgerechnete Ergebnisse mit den experimentellen Resultaten übereinstimmen, ein reversibel gebildeter (A+U)-Komplex ist. Die Möglichkeit einer irreversiblen Wechselwirkung, bei der eine große Zahl von Bindungsstellen der beiden Polysäuren unbesetzt blieben, wird ausgeschlossen. Die Auswirkung eines solchen Verhaltens auf vorgeschla-

gene Mechanismen der DNS-Bildung, bei der eine Trennung der beiden Ketten eintreten soll, wird diskutiert.

Die theoretische Behandlung stellt ein relativ allgemeines Kriterium für die Feststellung reversibler Reaktionen zwischen linearen Polymeren dar.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Cannepin, A. (Inst. Textile de France, Paris, Frankreich). **Copolyamide mit Methylen-bis-Amido-Gruppierungen.** (J. Polymer Sci. 29, 621–628, 1958.)

Klassische Polyamide geben beim Auspressen im geschmolzenen Zustand keine wirklichen Textilfasern. Daher erschien die Einführung der Methylen-bis-Amido-Gruppe in einem begrenzten und definierten Verhältnis wünschenswert. Um solche Polymere zu realisieren, wurde die Synthese von bifunktionellen Verbindungen vom Typ



durchgeführt, die dann in verschiedenen Verhältnissen Adipinsäure und Hexamethyldiamin copolykondensiert wurden. Die Eigenschaften der Copolykondensate werden untersucht und beschrieben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Frisch, H. L. u. S. Al-Madfaï (Dept. of Chem., Univ. of Southern Cal., USA). **Oberflächenspannungen von Lösungen synthetischer Hochpolymere.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3561–3565, 1958.)

Die Gleichgewichtskonstante und die Annäherungsgeschwindigkeit an das Gleichgewicht der Oberflächenspannung von relativ verdünnten Lösungen einer Anzahl Polystyrolfraktionen in Tetralin und Polyvinylalkoholfraktionen in Wasser wurde mit Hilfe der Methode des fallenden Tropfens gemessen. Die dazu verwendete Apparatur war derart konstruiert, daß die Tropfen innerhalb eines Zeitraumes von mehr als 24 Stunden ohne wahrnehmbare Veränderung untersucht werden konnten. Mit abnehmendem Molekulargewicht der Polystyrolfraktionen ändert das Oberflächenspannungsinkrement – wie die Theorie auf Grund eines Entropie-Effektes fordert – sein Vorzeichen. Hieraus folgt umgekehrt, daß die aus Oberflächenspannungsmessungen erhaltenen Molekulargewichtsmittel gegen den Ast der Verteilungskurve empfindlich sind, der den niederen Molekulargewichtsbereich überdeckt. Sowohl bei Polystyrol als auch bei Polyvinylalkohol zeigt die Oberflächenspannung eine ausgeprägte Abhängigkeit von dem jeweiligen Alter des Tropfens. Zum Schluß werden Relaxation und verwandte Probleme diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Holland, G. F. u. L. A. Cohen (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Nat. Inst. of Health, Bethesda 14, Md., USA). **Versuche zur Synthese von Insulinpeptiden.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3765–3769, 1958.)

Die Anwendung von Dihydropyran zum Schutz der Sulfhydrylgruppe des Cysteins bei der Peptidsynthese wurde untersucht. Es zeigte sich, daß 2-Tetrahydropyransulfide die Reduktion von Carbobenzoxym-Funktionen durch Natrium in flüssigem Ammoniak überstehen. Eine Regenerierung der Sulfhydrylgruppen durch Silberionen bei 0° C ist leicht möglich. Versuche zur Synthese der zyklischen Hexapeptidgruppe des Insulins unter Verwendung einer Kombination von SH-schützenden Verbindungen werden beschrieben, ihre Weiterführung ist im Gange.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Langhammer, G. (Phys.-Chem. Inst., Karl-Marx-Universität Leipzig). **Thermodiffusion von Makromolekülen in Lösung.** (J. Polymer Sci. **29**, 505–518, 1958.)

Die Entmischungskoeffizienten makromolekularer Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln wurden nach der Trennrohrmethode gemessen. Untersucht wurden die Systeme: Polyvinylpyrrolidon in Wasser und Alkohol, Polystyrol in Toluol und anderen Lösungsmitteln, Polyvinylacetat in Toluol. Die Abhängigkeit der Soret-Koeffizienten vom Molekulargewicht und der Konzentration wird angegeben. Die Thermodiffusion makromolekularer Substanzen in geeigneten Lösungsmitteln kann zur Fraktionierung und zur Aufstellung von Molekulargewichtsverteilungskurven herangezogen werden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Langhammer, G., H. Pfennig u. K. Quitzsch (Phys.-Chem. Inst. der Univ. Leipzig). **Thermodiffusion (Ludwig-Soret-Effekt) von Makromolekülen in Lösung. II. Mitteilung.** (Z. Elektrochem. **62**, 458–480, 1958.)

Unterwirft man makromolekulare Lösungen in einer Anordnung nach *Clusius-Dickel* der Thermodiffusion, so treten starke Konzentrationsverschiebungen auf. Diese wurden am Beispiel des Polyvinylpyrrolidons in Wasser und Polystyrols in Toluol in verdünnten Lösungen (Konzentrationen unter 1,5%) untersucht. Die Konzentrationsverschiebungen sind abhängig von den Apparatedimensionen, der Temperatur, der Zeit, dem Molekulargewicht, der Ausgangskonzentration und vom Lösungsmittel. Im Vordergrund steht das Verhalten bei kurzen Versuchszeiten. Die Abhängigkeit von den genannten Variablen folgt einer phänomenologischen Theorie, aus der sich der *Soret*-Koeffizient berechnen läßt. Eine Beziehung zwischen diesem Koeffizienten einerseits und dem Molekulargewicht und der Konzentration andererseits, die experimentell verfolgt wurde, gestattet es, die Thermodiffusion zur Fraktionierung von Hochpolymeren heranzuziehen. Einige nach diesem Verfahren ermittelte Molekulargewichtsverteilungskurven werden vorgelegt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Lím, D. u. C. Wichterle (Techn. Univ., Prag, Tschechoslowakei). **Kettenübertragung bei der Radikalpolymerisation.** (J. Polymer Sci. **29**, 579–584, 1958.)

Die Kettenübertragung mit Polymethacrylat wird durch die Messung der Übertragungskonstanten von Modellsubstanzen, die dem Teil einer polymeren Kette gleichen, mit $P = 1-3$ und durch Extrapolation zu höheren Werten von P bestimmt. P ist ein Parameter, der von *Pali*, *Nandi* u. *Saha* (J. Polymer Sci. **14**, 295, 1954) eingeführt wurde. Der gefundene Wert für die Übertragungskonstante von $5 \cdot 10^{-5}$ ist viel kleiner, als zu der Gelbildung bei der Polymerisation von Methacrylat erwartet wurde.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Nagamatsu, K., T. Yoshitomi u. T. Takemoto (Dept. of Appl. Sci., Fac. of Engineering, Kyushu Univ., Fukuoka, Japan). **Über viskoelastische Eigenschaften kristalliner Polymere. I. Polytetrafluoräthylen.** (J. Coll. Sci. **13**, 257–265, 1958.)

Die von *Ferry* eingeführte Methode zur Behandlung von Dehnungs-Spannungs-Relaxationsdaten, die im allgemeinen nur dann zu gebrauchen ist, wenn die Proben bei der Prüfung nicht zu sehr be-

anspruch werden und sie selbst gut aufgearbeitet sind, wird bei Polytetrafluoräthylen angewandt. Die Analyse zeigt, daß dieser polymere Stoff zwei Umwandlungspunkte hat, bei 19° und bei 25° C. Die beiden Umwandlungspunkte sind grundverschiedener Natur. Bei 25° findet eine Umwandlung zweiter Art statt, während sie bei 19° durch Rotationswechsel der Polymerketten hervorgerufen wird. Durch diese Erklärungen sollen auch die Umwandlungserscheinungen bei Polystyrol restlos geklärt werden können. Die aufgenommenen Relaxation-Zeit-Diagramme zeigen die typischen Merkmale eines kristallinen Polymeren.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Noether, H. D. (Celanese Corp. of America, Summit Res. Lab., Summit, N. Y., USA). **Synthese und Struktur faserbildender Polymethylensulfone und Prüfung einer derartigen Faser.** (Text. Res. J. **28**, 533–541, 1958.)

Polymethylensulfone (herstellbar aus Dimerkaptanen und organischen Dihalogeniden bei anschließender Oxydation) haben (vermutlich wegen ihres hochsymmetrischen Baues) Schmelzpunkte, die in homologen Reihen fast nicht mehr alternieren. Die Schmelzpunkte liegen um so höher, je kürzer der Abstand zwischen zwei SO_2 -Gruppen ist. Die Höhe der Schmelzpunkte ist fast dieselbe wie bei den entsprechenden Polyamiden. Am Aufbau der Elementarzelle nehmen vier Molekülketten teil. Hinsichtlich des textilmechanischen Verhaltens der aus Polymethylsulfonen durch Schmelzspinnen erzeugten Fäden bestehen Ähnlichkeiten mit den Polyamidfasern; die Wasseraufnahme ist jedoch geringer, und die Anfärbbarkeit bzw. die Waschechtheit der Färbungen erinnert stark an Zelluloseacetatfäden, denen die Fäden aus Polymethylsulfonen hinsichtlich Lichtbeständigkeit etwas unterlegen sind. Die Beständigkeit gegen Lösungsmittel und andere Chemikalien ist hervorragend.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Parrod, J. u. J. Ellès (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Polyacrylamide aus zyklischen Amiden.** (J. Polymer Sci. **29**, 411–416, 1958.)

Durch Einwirkung von Acrylchlorid auf Piperidin, Morpholin, Thiomorpholin und Pyrrolidin in Gegenwart von Triäthylamin in Benzollösung bei Temperaturen tiefer als 10° C wurden die entsprechenden Amine erhalten, die schon bei Zimmertemperatur mit den zyklischen Aminen unter Bildung von β -Amino-amiden reagieren. Diese Acrylamide wurden in Gegenwart von 0,5% Azobutyronitril, indem man sie mehrere Stunden auf 50–60° C erwärmte, polymerisiert. Die fraktionierten Produkte zeigen unterschiedliches Verhalten beim Behandeln mit Wasser oder Benzol: Polymorpholid löst sich nur in Wasser, Polypiperidid und Polypyrrolidid löst sich nur in Benzol, während das Polythiomorpholid in keinem der beiden Lösungsmittel löslich ist. Aus Viskositätsdaten wurden für die vier Polymere die Konstanten des *Staudinger*-Gesetzes bestimmt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Rybníkář, F. (Res. Inst. of Rubber and Plastics Technology, Gottwaldov, Tschechoslowakei). **Das viskosimetrische Verhalten von Poly-6-capronamid.** (J. Polymer Sci. **29**, 519–530, 1958.)

Es wurde die Viskositätszahl von Poly-6-capronamid in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lö-

sungsmittels, vom Molekulargewicht und von der Temperatur gemessen. Das im Lösungsmittel vorhandene Wasser erniedrigt den gemessenen Wert von $[\eta]$ proportional zum Wassergehalt. Die Huggins-Konstante K wird nicht beeinflusst, jedoch zeigt sie eine deutliche Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Die Zunahme von K bei abnehmendem $[\eta]$ wird durch eine empirische Gleichung wiedergegeben. Bei Temperaturveränderungen bleibt K innerhalb der Fehlergrenzen konstant, während $[\eta]$ sich mit der Temperatur nach Form einer Arrhenius-Gleichung ändert:

$$\log [\eta] = a/T + b.$$

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Wahl, P. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Über die Polarisation des Fluoreszenzlichtes bei konjugiertem Polyäthylenimin.** (J. Polymer Sci. **29**, 375–380, 1958.)

Es wird die Konstruktion einer Apparatur zur visuellen Messung der Polarisation des Fluoreszenzlichtes beschrieben. Mit dieser Apparatur ist die Polarisation des Fluoreszenzlichtes bei Polymeren mit NH - und NH_2 -Gruppen untersucht worden. Die Imino- bzw. Aminogruppen waren bei den Versuchen durch das Chlorid der 1-Dimethylaminonaphthalin-5-sulfonsäure indiziert. Aus der Abhängigkeit der Polarisation von der Temperatur ist die Relaxationszeit der rotierenden Einheit dieser Polymeren ermittelt worden, woraus man Rückschlüsse auf die Starrheit ziehen kann. Es werden die Versuchsergebnisse für Polyäthylenimine mitgeteilt. H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Wippler, C. (Cie Saint Gobain, Antony/Seine, Frankreich). **Vernetzung von Polyvinylchlorid unter der Einwirkung ionisierender Strahlung.** (J. Polymer Sci. **29**, 585–594, 1958.)

Unter der Einwirkung ionisierender Strahlung werden gewisse Polymere vernetzt, wodurch ihr Verhalten gegenüber Lösungsmittel und Wärme beträchtlich verbessert wird. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß bei der Bestrahlung von reinem Polyvinylchlorid-Pulver mit einer ^{60}Co -Quelle sowohl ein Abbau als auch eine Vernetzung des Polymeren stattfinden kann. Je nachdem, ob die Bestrahlung im Vakuum oder an der Luft erfolgt, überwiegt der eine oder der andere Mechanismus. Es wird eine Methode beschrieben, wie eine vollständige Vernetzung des Polyvinylchlorids erreicht werden kann. Messungen an solchen Präparaten werden mit theoretischen Ergebnissen verglichen. H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Zlámál, Z. u. L. Ambrož (Res. Inst. of Macromolecular Chem., Brünn, Tschechoslowakei). **Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen bei der kationischen Polymerisation. III. Der Einfluß von Diäthyläther auf das Molekulargewicht des Polyisobutens bei der durch Aluminiumchlorid katalysierten Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **29**, 595–604, 1958.)

Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Aluminiumtrichlorid in Äthylchlorid wurde bei Anwesenheit wechselnder Mengen von Diäthyläther und Anisol bei $-78,5^\circ\text{C}$ gemessen. Die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung zeigt einen komplizierten Verlauf. Es treten zwei relative Maxima auf, die Komplexen vom Typus $2\text{ROR} \cdot \text{AlCl}_3$ und $\text{ROR} \cdot 2\text{AlCl}_3$ entsprechen. Dazwischen liegt ein ausgeprägtes Minimum, das dem Komplex $\text{ROR} \cdot \text{AlCl}_3$ entspricht.

Die Lage der Extremwerte ist von der Konzentration des Gelösten und von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels abhängig. Die in solchen Lösungen vorgenommene Polymerisation von Isobuten liefert Polymere, die von der Zusammensetzung der Lösung abhängen. Diese Abhängigkeit ist besonders hinsichtlich des Molekulargewichtes ausgeprägt. H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Wood, J. W. u. P. T. Mora (Lab. of Chem. Pharmacol., Nat. Cancer Inst., Nat. Inst. of Health, Bethesda 14, Md., USA). **Synthetische Polysaccharide. III. Polyglukosesulfat.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3700–3702, 1958.)

Die Darstellung von Polyglukosesulfaten mit verschiedenem Gehalt an Sulfationen wird beschrieben. Dazu wurden synthetische Polyglukosen von verschiedenem Molekulargewicht und Verzweigungsgrad benutzt, die nach der Chlorsulfonsäure-Pyridin-Methode zu Schwefelsäureestern umgesetzt wurden. Bestimmte biologische Eigenschaften, wie zum Beispiel antikoagulierende Wirkung, sind mit den Merkmalen der makromolekularen Substanzen in diesen Polyglukosesulfaten verknüpft. A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Ashby, C. E., J. S. Reitenour u. C. F. Hammer (Polychemic. Dept., E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Die molekulare Struktur von Polyäthylen. VIII. Zahlendurchschnittswert des Molekulargewichts aus kryoskopischen Untersuchungen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5086–5088, 1957.)

Das Zahlendurchschnittsmolekulargewicht von Polyäthylen wurde durch kryoskopische Messungen bestimmt. Die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung von Polyäthylen in Hexachlorbenzol wurde mit einem Thermoelement aus halbleitendem Material gemessen. Die Genauigkeit der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ist etwa $1 \cdot 10^{-4}^\circ$, die Reproduzierbarkeit $\pm 10\%$ über einen Molekulargewichtsbereich von 5.000 bis 50.000. Die aus den kryoskopischen Messungen abgeleiteten Zahlendurchschnittsmolekulargewichte stimmen gut mit den aus osmotischen Untersuchungen erhaltenen überein. Zwischen Zahlendurchschnittsmolekulargewicht und Lösungsviskosität oder Schmelzviskosität besteht keine einfache Beziehung. A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Burke, W. J., B. A. Barton, P. D. Gardner u. J. D. Lewis (Dept. of Chem., Univ. of Utah, USA). **Die Polymerisation von 4-t-Butyl-2-cyclohexylaminomethylphenol.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3438–3443, 1958.)

Durch Erhitzen tritt die Polymerisation von 4-t-Butyl-2-cyclohexylaminomethylphenol bereitwillig ein, wobei ein glänzendes gelbes Festpolymeres gebildet wird, neben Cyclohexylamin, 4-t-Butylphenol und einer hochschmelzenden kristallinen, festen Substanz, die vorläufig als Tetrameres aus 4-t-Butylphenol und Formaldehyd identifiziert wurde. Physikalische und chemische Untersuchungen des gelben Polymeren zeigen, daß die Kettenglieder aus 2-Hydroxy-5-t-butylbenzyl-Einheiten bestehen und daß eine Anil-Endgruppe auf zwei Polymerenketten kommt. A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Atkins, J. T., L. T. Muus, C. W. Smith u. E. T. Pieski (Polychemic. Dept., E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Die molekulare Struktur von Polyäthylen. IX. Ge-**

wichtsmittelwert des Molekulargewichts und Viskositätszahl von linearem Polyäthylen. (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5089–5091, 1957.)

Der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von linearem Polyäthylen wurde mit einem Streulichtphotometer mit automatischer Winkelasymmetrieanzeige bestimmt. Die Viskositätszahl von Polyäthylen in α -Chlornaphthalin bei 125° ist proportional dem Gewichts-durchschnittsmolekulargewicht hoch 0,67. Lösungen einiger Proben von linearem Polyäthylen gaben stark verzerrte Zimm-Diagramme, die durch Anwendung von Hochtemperaturzentrifugierung oder Ultrazentrifugierung in Diagramme, die linear in den Winkelkoordinaten waren, übergeführt werden konnten.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Vegotsky, A., K. Harada u. S. W. Fox (Chem. Dept. and Oceanographic Inst. of the Florida State Univ., Tallahassee, Flor., USA). Die Charakterisierung von Polyasparaginsäure und einigen verwandten Verbindungen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3361–3366, 1958.)

Die durch Erhitzen von Asparaginsäure über 100° erhältliche „Polyasparaginsäure“ wird als eine Mischung von Polyimid-Molekülen identifiziert, die fest gebundenes Wasser im Verhältnis von nahezu einer Wassermolekül pro Imidbindung enthält. Dieses Wasser kann durch scharfes Trocknen bei 200° unter vermindertem Druck entfernt werden. Man kann das Polyimid-polyhydrat durch kurzes Erwärmen mit verdünntem Natriumhydroxyd in die Polyasparaginsäure vom echten Peptid-Typ umwandeln. Die Beziehungen zwischen den verschiedenen Arten wurden durch Infrarot-Analysen und auf anderem Wege untersucht und aufgeklärt. Ein typisches, durch Endgruppenbestimmung festgestelltes Durchschnittsmolekulargewicht der Polyasparaginsäure ist 11 000. Vergleichende Untersuchungen zwischen Polyaminosäuren und Diketopiperazinen zeigen Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten der Substanzen sowie die Möglichkeit ihrer Unterscheidung.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Peticolas, W. L. u. J. M. Watkins Polychemic. Dept., E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA). Die molekulare Struktur von Polyäthylen. VII. Einfluß von Molekulargewicht und Verzweigung auf die Schmelzviskosität. (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5083–5085, 1957.)

Die Schmelzviskosität von linearem und verzweigtem Polyäthylen wurde bei sehr kleiner Schergeschwindigkeit für Polymere eines großen Molekulargewichtsbereiches gemessen. Es wird gezeigt, daß das von Fox und Flory für Polyisobutylen und Polystyrol empirisch gefundene Gesetz für das Fließverhalten auch auf lineares Polyäthylen anwendbar ist. In dieser Gleichung ist die Schmelzviskosität proportional dem Gewichts-durchschnittsmolekulargewicht hoch 3,4. Weiterhin wird gezeigt, daß man, unter Einführung einer Korrektur für die Menge der vorliegenden kurzen Seitenketten, die Gleichung auch zur Beschreibung des Fließverhaltens verzweigter Polyäthylene verwenden kann.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Muus, L. T. u. F. W. Billmeyer, Jr. (Polychemic. Dept., E. I. Du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Del., USA). Die molekulare Struktur von Polyäthylen. VI. Molekulargewichte aus der Asymmetrie des Streulichtes. (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5079–5082, 1957.)

Das auf das Gewicht bezogene durchschnittliche Molekulargewicht von verzweigtem Polyäthylen wurde durch Lichtstreuungsmessungen mit einer registrierenden Winkelasymmetrie-Anzeige bestimmt. Die Molekulargewichtsverteilung erstreckt sich für verzweigtes Polyäthylen über einen weiten Bereich, auf das Gewicht bezogene durchschnittliche Molekulargewichte reichen von 350 000 bis 615 000 für Proben mit einem auf die Anzahl bezogenen Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 30 000. Bei einigen Proben von verzweigtem Polyäthylen war zur Erzielung von brauchbaren Zimm-Diagrammen eine Ultrazentrifugierung bei erhöhter Temperatur erforderlich.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*McKay, A. F., S. Gebblum, E. J. Tarlton, P. R. Steyermark u. M. A. Mosley (L. G. Ryan Res. Lab. of Monsanto Canada Ltd., Ville LaSalle, Quebec, Kanada). Aminosäuren. VII. N,N'-Di-(ω -carboxyalkyl-thiocarbamyl)- und N,N'-Di-(ω -carboxyalkyl-carbamyl)-polymethyldiamine und ihre Derivate. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3335–3338, 1958.)

Eine Reihe von N,N'-Di-(ω -carboxyalkyl-thiocarbamyl)-polymethyldiaminen wurde durch Kondensation von ω -Aminosäuren mit den Salzen von Polymethylen-bisdithiocarbamaten dargestellt. Durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung wurden diese N,N'-Di-(ω -carboxyalkyl-thiocarbamyl)-polymethyldiamine in die entsprechenden N,N'-Di-(ω -carboxyalkyl-carbamyl)-polymethyldiamine übergeführt. Eine Anzahl von Estern dieser Dicarboxylsäurederivate wurde durch Veresterung in Anwesenheit von Schwefelsäure oder trockenem Chlorwasserstoff dargestellt. Weitere Reaktionen, wie Kondensation, Acetylierung und Triazolbildung einiger Verbindungen werden beschrieben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Wunderlich, B. (Northwestern Univ., USA). Thermodynamik des Copolymersystems Poly(äthylen-terephthalat-sebacat). (Diss. Abstr. **18**, 424, 1958; Publ. Nr. 24.937; Dissertation 1957; 147 S.)

Diskussion von Thermodynamik und Statistik des Copolymersystems Poly(äthylen-terephthalat-sebacat) auf der Grundlage kalorimetrischer Bestimmungen der spezifischen Wärmen von zwei Copolymeren mit molaren Terephthalatanteilen von 0,8 und 0,6 sowie der Homopolymeren.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Erpenbeck, J. J. (Univ. of Illinois, USA). Statistische Untersuchung polymerer Konfigurationen. (Diss. Abstr. **18**, 416, 1958; Publ. Nr. 25.215; Dissertation 1957; 110 S.)

Theoretische Untersuchung makromolekularer Dimensionen unter Berücksichtigung des sog. Einflusses des exkludierten Volumens, welcher die Modellvorstellung einfacher willkürlicher Bewegung für polymere Ketten ungültig macht. Anstelle der analytischen Behandlung willkürlicher Bewegungen, bei denen Kettenzusammenstöße verboten waren, wird eine Wahrscheinlichkeitsrechnung unter Verwendung eines Computers für beliebige Proben willkürlich wandernder Ketten durchgeführt, die dieser Bedingung unterworfen sind. Die durchschnittlichen Dimensionen dieser Ketten (die notwendigerweise auf ein Gitter beschränkt wurden) geben den Durchschnittswert für sämtliche möglichen Konfigurationen an. Weiter wurde auch die Verteilung der Abstände der Kettenenden um

einen ermittelten Durchschnittswert untersucht. Diese erwies sich als nicht der *Gauss*-schen Funktion folgend, wie sie die einfache Theorie fordert. Eine partielle Differentialgleichung für die exakte Verteilung in zwei Dimensionen wurde abgeleitet, doch konnte diese nicht gelöst werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Cook, E. (Northwestern Univ., USA). **Niedererschlag von Polymeren auf Zellulose.** (Diss. Abstr. 18, 788, 1958; Publ. Nr. 24.898; Dissertation 1957; 62 S.)

Äthylenacrylat läßt sich in oder auf Zellulosefasern polymerisieren, wobei es sich daraus nicht durch solche Lösungsmittel extrahieren läßt, in denen das Polymer normalerweise löslich ist. Wahrscheinlich beruht dieser Effekt auf dem Eintritt gelegentlicher chemischer Bindungen zwischen Zellulose und Acrylatpolymer, außerdem dürfte das Zellulosegerüst eine beträchtliche physikalische Schutzwirkung auf das niedergeschlagene Polymer ausüben, da es das Lösungsmittel am Eindringen und damit seine Auflösung verhindert. Eine ausgesprochene Pfropfung des Polyacrylats an die Zellulose tritt jedoch nicht ein. Es ließ sich zeigen, daß im Gegensatz zu Zellulose keine anderen Polyhydroxylsysteme ohne Carboxylgruppen (z. B. Rohrzucker, Kampher) zur Assoziation mit Metallionen in der Lage sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Elias, H.-G. und F. Patat (Inst. für chem. Technol. der T. H. München). **Zum Verhalten von Makromolekülen in Lösung.** (J. Polymer Sci. 29, 141–160, 1958.)

Es werden die Ergebnisse von an 15 Polyvinylacetat-Fractionen in Butanon bei 25°C durchgeführten Lichtstreuungs-, Sedimentations-, Diffusions-, osmotischen und Viskositätsmessungen einer empirischen Beziehung zwischen $[\eta]$ und M_w , sowie zwischen h_w^2 und M_w (h_w^2 = mittleres Quadrat der Fadenabstände) angepaßt. Die Beziehung wird auf der Grundlage der hydrodynamischen Theorien von Kirkwood-Riseman, Kuhn-Kuhn, Debye-Bueche, Peterlin und Fox-Flory diskutiert. Die aus der Lichtstreuung bestimmten h_w^2 -Werte werden als ausgezeichnet in der Übereinstimmung mit den Theorien von Kuhn-Kuhn, Peterlin und Fox-Flory beschrieben. Die Übereinstimmung bei Kirkwood-Riseman liegt noch innerhalb 10%, bei Debye-Bueche ist sie wesentlich schlechter. Die aus den Diffusions- und Sedimentationsdaten berechneten h_w^2 -Werte decken sich mit den experimentellen Werten aus der Lichtstreuung, wenn sie nach Kuhn-Kuhn ausgewertet werden, bei allen anderen Theorien treten mehr oder weniger große Abweichungen auf. Unter der Annahme, daß mit zunehmendem Molekulargewicht der hydrodynamische Radius abnimmt, werden die Diskrepanzen bei den einzelnen Theorien erklärt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Jenkins, A. D. (Courtaulds Ltd., Res. Lab., Maidenhead, Berkshire, Großbritannien). **Der Startmechanismus bei der Vinylpolymerisation.** (J. Polymer Sci. 29, 245–255, 1958.)

Viele vorausgegangene Versuche über den Mechanismus der Polymerisation von Vinylverbindungen mit radikalischen Initiatoren legen den Schluß nahe, daß die Startgeschwindigkeit der Polymerisationsreaktion eine Funktion der Monomerenkonzentration ist. In der vorliegenden Arbeit

werden früher gemachte Erklärungsversuche über den Mechanismus anhand einer Vielzahl von Katalysator - Monomer - Lösungsmittel - Systemen überprüft. Es läßt sich zeigen, daß die Geschwindigkeit und die Radikalausbeute der Startreaktion mit der Monomerenkonzentration auf Grund des „Käfig-Effektes“ sich verschiedenartig ändern kann, je nach der relativen Geschwindigkeit beteiligter Nebenprozesse. Unter gewissen Bedingungen soll die Radikalausbeute den Wert 1 überschreiten können.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Jen-Yuan, Ch., S. Liang-Ho und Y. Shih-Chen (Inst. of Chem., Academia Sinica, Peking, China). **Der zweite Virialkoeffizient von Polymethylmethacrylat-Mischungen in Aceton.** (J. Polymer Sci. 29, 117–124, 1958.)

Der zweite Virialkoeffizient von zwei Polymethylmethacrylat-Fractionen und einer Reihe von Mischungen dieser Fractionen ist durch Messung des osmotischen Druckes und der Lichtstreuung in Aceton bestimmt worden. Die Ergebnisse zeigen, daß der zweite Virialkoeffizient aus der Lichtstreuung (B') praktisch unempfindlich gegen zugemischte niedermolekulare Komponenten, jedoch sehr empfindlich gegen jegliche Bestandteile höheren Molekulargewichts ist. Im Gegensatz dazu ist der aus osmotischen Messungen bestimmte zweite Virialkoeffizient (B) sowohl gegen höher- als auch gegen niedermolekulare Beimischungen empfindlich. Trägt man in einem Mischungsdiagramm die den Zusammensetzungen entsprechenden B' - und B -Werte Punkt für Punkt ein, so erhält man für die B' eine Kurve mit einem breiten Maximum bei 20%, für die B -Werte eine Kurve mit einem scharfen Maximum bei 6% der Fraktion mit dem höheren Molekulargewicht.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Kryszewski, M. u. J. Marchal (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Dielektrische Eigenschaften von Polyvinylbromid in Lösungen.** (J. Polymer Sci. 29, 103 bis 116, 1958.)

Polyvinylbromid wurde durch Photopolymerisation hergestellt und das Molekulargewicht der einzelnen Fractionen durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt. Die dielektrische Absorption wurde untersucht, um die Abhängigkeit der Komponenten der Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz des elektrischen Feldes zwischen 1 und 32 MHz und von der Temperatur zu vergleichen. Eine analoge Untersuchung wurde an Polyvinylchlorid durchgeführt. Die Relaxationszeit und die Aktivierungsenergie dieser beiden Polymeren wird interpretiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Minnema, L. und A. J. Stauermann (Central Lab., T.N.O., Delft, Niederlande). **Über die Gültigkeit der Gelbildungstheorie bei der Vinyl-Divinyl-Copolymerisation.** (J. Polymer Sci. 29, 281–306, 1958.)

Die klassische Theorie der Gelbildung läßt sich auf Copolymerisate von Vinyldivinylverbindungen nicht anwenden. Zwei Effekte sollen Anlaß zu dieser Abweichung geben: einmal eine verminderte Reaktionsfähigkeit anhängender Vinylgruppen, die durch den Rest abgeschirmt werden, ferner Cyclisierungsreaktionen. Diese Effekte werden quantitativ durch Messung des Vernetzungsgrades und durch Bestimmung der Vinyl Doppelbindungen er-

faßt. Es wird gefunden, daß bei einem definierten Ausgangsverhältnis der Komponenten der Abschirmungseffekt beim Fortschreiten der Reaktion konstant bleibt, daß ferner die Reaktionsfähigkeit der ungesättigten Gruppen in einem wachsenden Copolymer vom Ausgangsverhältnis der Komponenten abhängig ist. Bei der Blockpolymerisation sollen anhängende Vinylgruppen bis zu 25% zu Cyclisierungsreaktionen verbraucht werden, ähnlich wie in Benzol als Suspensionsmittel mit fortschreitender Verdünnung die Cyclisierung stark zunehmen soll. H. Diener (Frankfurt a. M.)

Moore, W. R. und B. M. Tidswell (Phys. Chem. Res. Lab., Dept. of Chem. and Dyeing, Bradford Inst. of Technol., Bradford, Großbritannien). **Thermodynamische Eigenschaften von Cellulose-derivaten in verdünnten Lösungen.** (J. Polymer Sci. 29, 37–52, 1958.)

Aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes werden Verdünnungswärmen und Verdünnungsentropien verdünnter Lösungen von Celluloseacetat, Äthylcellulose und Nitrocellulose von vergleichbarem Polymerisationsgrad in einer Anzahl typischer Lösungsmittel erhalten. Es zeigt sich, daß die Verdünnungswärmen für Systeme mit Celluloseacetat und Äthylcellulose im allgemeinen endotherm sind, während diejenigen für Nitrocellulose exotherm sind. Die Verdünnungsentropien sind aufgrund der beträchtlichen Polarität der Polymeren relativ klein. Die Werte für Systeme mit Nitrocellulose liegen in der Größenordnung der einer „idealen“ Lösung. Das Verhältnis von Verdünnungsenthalpie zum Quadrat des Volumenbruchs des Polymeren scheint für die Celluloseacetat- und für die meisten Äthylcellulose-Systeme von der Konzentration unabhängig zu sein, während die Werte der Nitrocellulose mit zunehmender Konzentration weniger negativ werden. Alle Ergebnisse werden versuchsweise durch die Annahme einer Solvatisierung der Cellulosen und einer endothermen Mischung des solvatisierten Polymers mit dem Lösungsmittel erklärt. Obwohl die Werte des Entropiebeitrages zu Wechselwirkungsparametern für Celluloseacetat und Äthylcellulose nicht immer mit den Aussagen der einfachen Gittertheorie übereinstimmen, ist es dennoch möglich, auf der Grundlage dieser Theorie, wenn man Solvation, Segmentgröße und Kettensteifheit berücksichtigt, die thermodynamischen Eigenschaften dieser Systeme zumindest qualitativ zu interpretieren.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Nicolas, L. (Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat, Paris, Frankreich). **Die Charakterisierung des Mikrogels und verzweigter Moleküle in Hochdruck-Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. 29, 191–217, 1958.)

Die durch Lichtstreuungsmessungen bestimmten Molekulargewichte und Trägheitsradien von Hochdruckpolyäthylenlösungen scheinen nicht wesentlich von der Meßtemperatur oder von der Natur des Lösungsmittels abzuhängen. Die gefundenen hohen Werte rühren von dem Druck nichtdissoziierter Teilchen (Mikrogele) in der Lösung her, die sowohl durch innermolekulare Kettenübertragungsreaktionen als auch durch Abbruchsreaktionen erzeugt werden. Die bei Zusatz eines Fällungsmittels beobachtete zunehmende Zusammenballung dieser Partikel verursacht ein anomales Verhalten des Huggins-Koeffizienten. Die Anteile Mikrogel in der Lösung sind stark vom Ursprung des Poly-

äthylen abhängig. Die verschiedenen charakteristischen Größen des Zimm-Diagramms offenbaren die kompakte Struktur der Mikrogele und die Begrenzung ihres Wachstums durch innermolekulare Übertragungen. Eine Aussage über die Kettenverzweigung durch Vergleich der M_w/M_n -Werte mit kinetischen Daten ist deshalb wenig sinnvoll.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Sardon, C. und P. Rempp (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Viskositätszahl von Lösungen kurzer Kettenmoleküle.** (J. Polymer Sci. 29, 127–140, 1958.)

Es wird der Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl (Staudinger-Index, intrinsic viscosity) und dem Molekulargewicht bei kurzen Kettenmolekülen untersucht. Eine Beziehung von der Form $[\eta] = A + K \cdot M^a$ gibt die Versuchsergebnisse für Polyäthylenglykol gut wieder. Sie soll für den gesamten untersuchten Molekulargewichtsbereich (60–20000) gültig sein. Merkliche Abweichungen treten im Bereich sehr niedriger Molekulargewichte auf, sowohl bei den Polyäthylenglykolen als auch ihrer Methoxyderivate. Jedoch im Gebiet großer Molekulargewichte werden die Kurven $[\eta]$ vs. M nahezu identisch. Man kann somit annehmen, daß im untersuchten Molekulargewichtsbereich die allgemeine Beziehung gilt: $[\eta] = f(M) + K \cdot M^a$, in der $f(M)$ mit dem chemischen Charakter der Kette und $K \cdot M^a$ mit der Statistik der Kette in Beziehung gesetzt werden kann.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Smets, G. und K. Hayashi (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Louvain, Belgien). **Kinetik der Polymerisation von Vinylcarbonat.** (J. Polymer Sci. 29, 256–274, 1958.)

Die Polymerisationskinetik von Vinylcarbonat wurde als Funktion der Initiatorkonzentration, der Monomerenkonzentration und der Temperatur untersucht. Bezüglich der Initiatorkonzentration ist die Reaktionsordnung in Aceton gleich 0,5, in Äthylbenzoat gleich 0,77. Dieses Resultat wird als die Fähigkeit der Lösungsmittelradikale zur Reinitiation einer neuen Kette interpretiert. Bezüglich der Monomerenkonzentration ist die Ordnung in Äthylenkarbonat im gesamten Konzentrationsbereich gleich eins, bei Aceton und Benzol dagegen nur in sehr verdünnter Lösung gleich eins, während in konzentrierten Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich abnimmt. In Äthylbenzoat soll eine teilweise abbauende Kettenübertragung stattfinden. Die Aktivierungsenergie der Polymerisation von Vinylcarbonat wird zu 22,2 kcal/Mol und die Größe A in der Arrheniusschen Gleichung zu $3,0 \cdot 10^{-9}$ bestimmt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

*Lehrle, R. S. und T. G. Majury (British Celanese Ltd., Res. Lab., Nr. Luton, Beds., Großbritannien). **Ein Thermistoren-Ebulliometer zur Bestimmung hoher Molekulargewichte.** (J. Polymer Sci. 29, 219–234, 1958.)

Zur Messung von Molekulargewichten wurde ein Ebulliometer von großer Empfindlichkeit durch Verwendung von Thermistoren als temperaturempfindliche Elemente konstruiert. Der Apparat gestattet, Temperaturdifferenzen von $2 \cdot 10^{-5}$ Grad

abzulesen. Schwierigkeiten, die durch ungenügende Reproduzierbarkeit der Ablesung bei dieser Empfindlichkeit verursacht werden, werden durch eine geschickte apparative Anordnung überwunden. Diese Anordnung gestattet, nach jeder Messung der Siedepunkterhöhung eine Nulleinstellung, um Fehler, die von einem allgemeinen Gang herrühren, auszuschalten. Die Eichung erfolgt mit einer Substanz bekannten Molekulargewichtes. Der Fehler der Molekulargewichtsbestimmung ist kleiner als 3%. Es werden Beispiele über die Anwendung des Apparates an N-substituierten Polyamiden mitgeteilt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Mussa, I. V., C. (Montecatini S. p. A. e Istituto Chimico del Università di Torino, Turin, Italien). **Analyse experimenteller Fraktionierungs- und Viskositätsdaten.** (J. Polymer Sci. 29, 171-182, 1958.)

Eine in vorangegangenen Arbeiten beschriebene Methode zur Auftragung von Fraktionierungs- und Viskositätsdaten wird hier illustriert durch ihre Anwendung auf experimentelle Angaben verschiedener Verfasser über Nylon, Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Hoch- und Niederdruck-Polyäthylen. Die vorgeschlagene Methode soll eine einfache quantitative Auswertung der Verteilungsparameter gestatten. Es soll in jedem Fall möglich sein, für eine vorgegebene Substanz feststellen zu können, ob die erhaltenen Fraktionierungs- und Viskositätsdaten und die nach irgendeiner Methode bestimmten absoluten Molekulargewichte konsistent sind.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Pierce, J. G. u. M. E. Carsten (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of California Med. Center, Los Angeles, Cal., USA). **Eine Mikromethode der Elektrodialyse und ihre Anwendung auf Schilddrüsenhormone.** (J. Amer. Chem. Soc. 80, 3482 bis 3483, 1958.)

Eine einfache Methode zur Ausführung von Elektrodialysen, bei der eine Cellophanmembran benutzt wird, die in ein Stärkegel gebettet ist, wird beschrieben. Die Ergebnisse der Methode, die auf Untersuchungen des Thyrotropins angewandt wurde, zeigen, daß die Aktivität der Schilddrüsenhormone nicht einem kleinen Peptid, das nur elektrostatisch von einem größeren Protein gebunden wird und durch Elektrodialyse abgetrennt werden kann, innewohnt. Weitere Untersuchungen werden angekündigt.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Blau, K. u. M. F. Fordom (Depts. of Biochem. and Physiol., Univ. of London, King's Coll., Strand, W. C. 2, Großbritannien). **Eine Schalteinheit zum Aufsammlen kleiner Fraktionen aus Chromatographiersäulen.** (Chem. & Ind. 1958, 1112.)

Beschreibung einer automatischen Vorrichtung zur Messung und Sammlung der aus einer Chromatographiersäule ausfließenden Flüssigkeitsmenge. Durch Impulsübertragung beim Ausfließen wird ein empfindlicher Schalter betätigt, der seinerseits wiederum einen Fraktionssammler in Betrieb setzt. Die Anordnung eignet sich für Mengen zwischen 1 und 25 ml.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Solomon, N. A. (New York Univ., USA). **I. Tropfendichte, -gewicht, -volumen und zeitliche Veränderungen dieser Größen während analytischer Trennungen in Chromatographiersäulen. II. Apparatur zur automatischen Registrierung der Tropfzeiten.** (Diss. Abstr. 18, 422, 1958; Publ. Nr. 24.794; Dissertation 1955; 76 S.)

Es wurde beobachtet, daß während chromatographischer Analysen an Säulen das Zeitintervall zwischen den austretenden Flüssigkeitstropfen in ziemlich regelmäßiger Weise variiert. Es ergab sich bei Untersuchungen mit geeigneten Modellsystemen

1. an Al_2O_3 adsorbierte Farbstoffmischungen, die mit Aceton Wasser-Gemischen eluiert wurden;

2. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, sowie die entsprechenden Chloride an Al_2O_3 , die Elution wurde hier mit Wasser und anderen wäßrigen Medien durchgeführt;

3. Essig- und Propionsäure an Al_2O_3 -Aktivkohle-Gemischen, sowie Carborund; als Elutionsmittel fand Wasser Verwendung,

daß bei Al_2O_3 und Al_2O_3 /Aktivkohle als Träger das Zeitintervall zwischen 3 austretenden Tropfen zunimmt, sobald die adsorbierte Substanz mit ausfließt. Gleichzeitig nehmen Gewicht und Volumen der Tropfen ab, während die Dichte ansteigt. Bei Carborundsystemen verringerte sich umgekehrt die Tropfzeit. Es wird vermutet, daß die Zeitvariationen durch die Veränderungen des zwischen den stationären Porenwänden und der fließenden Elektrolytlösung auftretenden Strömungspotentials für diese Effekte in Al_2O_3 -Systemen in der Hauptsache verantwortlich sind, während bei Carborundsäulen Oberflächenspannung und Viskosität der Lösungen zur Erklärung ausreichen. Eine geeignete Apparatur zur Registrierung der Tropfzeiten wurde entwickelt, wobei der fallende Tropfen jeweils durch Unterbrechung eines auf eine Photozelle auftreffenden Lichtstrahles den Kontakt zur Inbetriebnahme eines Meßwerkes auslöst.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

*Lison, L. u. V. Valeri (Dept. de Histologia et Embryologia, Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, São Paulo, Brasilien). **Der Fehler bei der histophotometrischen Bestimmung der Desoxyribonukleinsäure und individuelle Unterschiede im Desoxyribonukleinsäuregehalt zwischen den Zellkernen.** (Chromosoma 7, 497-507, 1956.)

Die unterschiedlichen Ergebnisse bei der histophotometrischen Bestimmung des Gehaltes an Desoxyribonukleinsäure (DNS) in Zellkernen der Klasse II (Tetraploiden) der Rattenleber sind wahrscheinlich auf starke statistische Differenzen im DNS-Gehalt der einzelnen Kerne desselben Individuums zurückzuführen, doch konnte mangels geeigneter Eichmethoden nicht geklärt werden, ob auch der mittlere Gesamt-DNS-Gehalt der Zellkerne Schwankungen unterliegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Lewis, G. R. (Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Die Bestimmung synthetischer grenzflächenaktiver Substanzen und ihre Wirkung in industriellen Abwässern.** (Diss. Abstr. 18, 982-983, 1958; Publ. Nr. 24.503, Dissertation 1951; 200 S.)

Aus Versuchen zur Auffindung einer neuen oder verbesserten Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von grenzflächenaktiven Substanzen in industriellen Abwässern und verunreinigten Gewässern wurden folgende Schlußfolgerungen gezogen:

1. Eine geeignete Bestimmungsmethode für anionische grenzflächenaktive Substanzen ist die „Zweiphasentitrationsmethode“ unter Verwendung eines Chloroform-Wasser-Systems und eines sauren Farbstoffes.

2. Von einer turbidimetrischen Bestimmung ist abzuraten.

3. Die Konzentrationsbestimmung einfacher anionischer oberflächenaktiver Agentien durch die „Zweiphasentitration“ wird durch starke Belüftung nicht gestört, obwohl das Schäumen dabei aussetzt.

4. Durch Vergrößerung der Geschwindigkeit des Luftdurchleitens und Gegenwart suspendierter Partikel nimmt das Schäumen bei synthetischen grenzflächenaktiven Agenzien zu.

5. Bei anionenaktiven grenzflächenaktiven Agenzien läßt das Schäumen durch Abwasser oder Flußwasser unter Laborbedingungen nach.

6. Die zur Schaumerzeugung notwendige Mindestmenge an Detergentien variiert stark zwischen den einzelnen handelsüblichen Substanzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

*Scheiber, J. (Oberstdorf). **Allylpolymer**. (Farbe und Lack 64, 373–381, 1958.)

Übersichtsarbeit mit 117 Literatur- bzw. Patentzitat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Schwarz, A. (Ludwigshafen a. Rh.). **Polyäthylen**. (Kunststoffe 48, 292–298, 1958.)

Sammelreferat über die Beziehungen zwischen Struktur, Kristallinität und Eigenschaften (Temperaturverhalten, Dichte, mechanisches Verhalten) in Polyäthylen verschiedenen Verzweigungsgrades unter Aufzeigung der charakteristischen Unterschiede zwischen den einzelnen Produkten. Auf die Stabilisierung gegen Wärme- und Photooxydation wird besonders eingegangen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

*Chaudhury, P. R. und S. Basu (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta-9, Indien). **Untersuchungen über mechanisch-chemische Systeme (Teil III)**. (Makromol. Chemie 26, 75–79, 1958.)

Ausdehnung und Zusammenschrumpfen von Polymethacrylatfilmen in Abhängigkeit von der Temperatur werden untersucht. Aus den Versuchsergebnissen wird geschlossen, daß die Kontraktion und Expansion nicht nur mit einer Änderung der Entropie verbunden ist, sondern daß auch noch ein beträchtlicher Energieeffekt auftritt. Eine Theorie für den Energieaustausch wird aufgestellt.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

*Chaudhury, P. R. und S. Basu (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta-9, Indien). **Untersuchungen über mechanisch-chemische Systeme (Teil II)**. (Makromol. Chemie 26, 67–74, 1958.)

Durch Auflösen von Polymethylacrylat in Aceton, teilweiser Hydrolyse mit Alkali und Ausgießen in Wasser auf eine Quecksilberfläche erhält man einen Film, der auf seine Gestaltsänderungen untersucht wird. Der Bau des so entstehenden dünnen Gels – ein Netzwerk von hauptvalent miteinander verbundenen Carboxylgruppen und frei beweglichen Na-Ionen – erklärt sein Kontraktions- und Expansionsverhalten, das auf drei Ursachen zurückzuführen ist: Gegenseitige elektrische Abstoßung der frei beweglichen Ionen im Gel, das

Auftreten eines osmotischen Druckes und die Selbstkontraktion der Gerüstsubstanz.

Das chemisch-mechanische Verhalten wird aus osmotischen Betrachtungen abgeleitet – im Gegensatz zu einer früheren Mitteilung. Wie ein Vergleich der elektrostatischen Überlegungen mit den Gedankengängen, die aus der Osmose entwickelt wurden, zeigt, können alle Eigenschaften nie aus einer einzigen Betrachtungsweise gedeutet werden.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

*Pigache, P. u. G. Biserte (Lab. de Chimie Biologique de la Fac. de Médecine et de Pharmacie de Lille, Frankreich). **Untersuchungen über Wolle. 4. Hydrolyse der Wolle durch kristallisiertes Papain**. (Bull. Soc. Chim. Biol. 40, 591–598, 1958.)

Die Kinetik der Papain-Spaltung der Wolle wurde unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen verfolgt. Bei 37° verläuft diese in Bisulfitmedium schneller als unter Einwirkung von Pepsin. Sogenannte „oxydierte Wollen“, d. s. solche, deren Disulfidbrücken aufgetrennt sind, gehen dabei vollständig in Lösung. Bei Gegenwart von Bisulfit und Harnstoff vermag kristallisiertes Papain 70% von dinitrophenylierter Wolle innerhalb von 24 Stunden in Lösung zu bringen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Mitchell, T. u. M. Feulgheman (Physics and Engineering Unit, Wool Textile Res. Labs. Commonwealth Sci. and Ind. Res. Organization, The Hermitage, 338 Blaxland Road, Ryde, N.S.W., Australien). **Die Veränderlichkeit der bleibenden Dehnung bei Keratinfasern**. (Text. Res. J. 28, 453 bis 456, 1958.)

Schafwollfasern (10 verschiedener Sorten) wurden eine Stunde in destilliertem Wasser von 100° C gestreckt und dann entspannt. Die Abhängigkeit der bleibenden Dehnung vom Superkontraktionsvermögen und vom Faserdurchmesser wird untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Tripp, V. W., R. S. Orr, H. M. Ziifle u. C. M. Conrad (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Einige Zusammenhänge zwischen übermolekularer Struktur und mechanischem Verhalten von nativer und chemisch veränderter Baumwollzelleulose**. (Text. Res. J. 28, 404–417, 1958.)

Behandelt wird der Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit und Bruchdehnung einerseits und (röntgenographisch ermittelter) Kristallitorientierung bzw. Polymerisationsgrad andererseits. Gemessene Werte der von A. Sippel [Kolloid-Z. 112, 80–84 (1949); 127, 79–82 (1952)] definierten Größe m_0 (in der Abhandlung mit L bezeichnet und als Maß für den Abstand der kristallinen Bereiche betrachtet) sind bei verschiedenartigen Baumwoll-, Ramie und Viskosefasern dem „leveling-off DP“ symbat. Partielle Acetylierung von Baumwolle führt zu einem Festigkeitsminimum in der Nähe der Monoazetatstufe. Während die Behandlung mit Melaminharzen bei lockeren Fasern einen Festigkeitsverlust bewirkt, tritt bei gespannten Fasern u. U. eine erhebliche Festigkeitszunahme auf. An Äthylamin-behandelten bzw. mercerisierten Mustern wird gezeigt, daß die Steifheit (Quotient aus Reißfestigkeit und Bruchdehnung) dem kristallinen Anteil symbat ist. Die Zerreißarbeit kann durch

Äthylamin-Behandlung auf den doppelten Wert erhöht werden. Ausgedehnte Literaturübersicht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Rebenfeld, L. (Textile Res. Inst., Princeton, N.J., USA). **Die mechanischen Eigenschaften von Baumwollfasern und ihr Verhalten bei der Mercerisierung.** (Text. Res. J. 28, 462–466, 1958.)

Die Änderungen der Dehnbarkeit und des Elastizitätsmoduls, die bei einer Baumwollfaser durch die Mercerisierung bewirkt werden, hängen vom Anfangsmodul bzw. von der Orientierung der Fibrillen ab, ferner von der Spannung, unter der die Faser bei der Mercerisierung gehalten wird. Die Untersuchungen wurden an Einzelfasern von 11 Baumwollarten durchgeführt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Teszler, O., L. H. Kiser, P. W. Campbell u. H. A. Rutherford (The Textile Res. Center, School of Textiles, North Carolina State Coll., Raleigh, C., USA). **Die Auswirkung von Kernstrahlung bei faserförmigen Materialien. III. Teil: Reihenfolge der Beständigkeit bei Fasern auf Zellulosebasis.** (Text. Res. J. 28, 456–462, 1958.)

Bei der Bestrahlung von Baumwolle, Viskosekunstseide und Azetatfaden einerseits mit γ -Strahlen, andererseits mit thermischen Neutronen erwies sich die Erniedrigung des Polymerisationsgrades als eine Funktion der Gesamtdosis; wurde diese in Röntgen-Einheiten ausgedrückt, so war der Effekt bei beiden Bestrahlungsarten im wesentlichen der gleiche. Die von A. Sippel [Koll. Z. 112 (1949) 80; 113 (1949) 74; 127 (1952) 79] abgeleitete Beziehung zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad konnte auch für γ - und Neutronenstrahlung bestätigt werden. Betrachtet man den Quotienten aus Anfangs-Durchschnittspolymerisationsgrad und m_0 -Wert, m. a. W. die Gesamtzahl der strahlungsempfindlichen Bindungen je Makromolekül als Maß der Unbeständigkeit gegen die betreffende Strahlung, so erhält man die Reihenfolge: Zelluloseazetat, Viskosekunstseide, Baumwolle (beginnend mit der beständigsten Faserart); dieselbe Reihenfolge ergibt sich, wenn man die Anzahl der zerstörten Bindungen gegen die Strahlungsdosis aufträgt. Bei Zelluloseazetat, dem beständigsten Material, wird fast der gleiche m_0 -Wert wie bei den Untersuchungen von A. Sippel gefunden, bei welchen Wärme, UV-Licht oder Röntgenstrahlen benutzt worden waren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Tripp, V. W., A. T. Moore, B. R. Porter u. M. L. Rollins (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Die Oberfläche von Baumwollfasern. IV. Teil: Die Verteilung trockenen Schmutzes.** (Text. Res. J. 28, 447–452, 1958.)

Die geprüften Schmutzarten waren Fußbodenschmutz, kolloide Kohle, Aktivkohle, Lehm und ein synthetischer Schmutz; verwendet wurden sowohl das Lichtmikroskop wie das Elektronenmikroskop. Eine Hauptrolle bei der Anschmutzung spielt die Geometrie des Gewebes, der Faser und Faseranordnung sowie diejenige der Faseroberfläche. Auf die Faseroberfläche aufgebrauchte weiche Schichten begünstigen die Anschmutzung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Head, F. S. H. (British Cotton Indust. Res. Assoc., Shirley Inst., Didsbury, Manchester, Großbritannien). **Die Reaktion zwischen Zellulose und Glyoxal.** (J. Text. Inst. 49, T 345–T 356, 1958.)

Bei Behandlung von Zellulose mit Glyoxallösungen und Trocknung bilden sich zunächst Halbacetale; durch anschließendes Erwärmen bei Gegenwart saurer Katalysatoren kann vollständige Acetalisierung unter Vernetzung erzwungen werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Kling, W., C. Langner-Irle u. T. Nemetschek (Böhme Fettechemie GmbH., Düsseldorf, und Inst. f. Elektronenmikroskopie, Düsseldorf). **Zur Morphologie der Baumwollfaser. V. Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Faserdünn schnitten.** (Melliand Textilber. 39, 879–882, 1958.)

Zur Einbettung vor dem Ultradünnschnitt wird eine modifizierte Butylmethacrylat-Methode benutzt. Die Baumwollfaser ist aus konzentrischen Lamellen mit dünnen Zwischenschichten unbekannter Art aufgebaut, deren Aufeinanderfolge wahrscheinlich mit dem Tagesrhythmus des Wachstums zusammenhängt. Es wird ein verbessertes Modell des Aufbaus der Baumwollfaser angegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Nitschke, G. (Abt. Wolle des Forschungsinstit. f. Textiltechnol., Karl-Marx-Stadt und Lab. d. Leipziger Wollkämmerei). **Veränderungen einiger wichtiger mechanisch-technologischer Eigenschaften von unbehandelter und chemisch behandelter Wolle durch Feuchtigkeit.** (Faserforschung und Textiltechnik 9, 217–226, 1958.)

Wolle wird zwecks Erhöhung der Naßfestigkeit (und Mikrobenbeständigkeit) Behandlungen mit Chrom/Kupfersalz, Wotamol WS, Eulan CNH, Dimethyldichlorsilan, Chinon, Formaldehyd, Essigsäureanhydrid (Casella-Verfahren), Ammoniumbifluorid und 1,3-Bis[chloromethyl]-4,6-dimethylbenzol unterworfen. Die Auswertung erfolgte unter Benutzung eines vom Verfasser entwickelten Feuchtetestes (Mitteilungen des Forschungsinstitutes f. Textiltechnologie Karl-Marx-Stadt 1958, D 2). Substitution von Aminogruppen (ohne Quervernetzung) kann schon gegen Feuchtigkeit stabilisieren (Behandlung mit anorganischen Bifluoriden, Chromierungen, Acetylierungen, Reaktion mit Wotanol WS); auch Vernetzung mit 1,3-Bis[chloromethyl]-4,6-dimethylbenzol wirkt günstig, während Formalisierung weniger wirksam ist (obwohl sehr milde Formalisierungen die Dehnungsarbeit der Wolle in Säure unter Umständen steigern können).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*O'Connor, R. T., E. F. DuPré u. E. R. McCull (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Anwendungen der Infrarot-Absorptionsspektroskopie zur Untersuchung von Baumwolle und Baumwollderivaten.** (Text. Res. J. 28, 542–554, 1958.)

Die Überführung von Zellulose in Zellulose-derivate wie die Zelluloseester verschiedener aliphatischer und aromatischer Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Capronsäure, Stearinsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Aconitsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Phenylundecansäure und Zimtsäure) und Zelluloseäther wie z. B. Methylierung, Äthylierung, Benzylierung, Tritylierung, Cyanäthylierung; Mesylierung (Umsetzung mit Methylsulfonylchlorid); Carboxyalkylierung z. B. mit Maleinsäure, Itaconsäure und weitere Umsetzung der Produkte der Mesylierung bewirkt charakteristische Änderungen im Infrarotspektrum zwischen 2 und 15 μ .

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

*Koch, C. (Ospedale Maggiore, Trieste). **Über Polyvinylpyrrolidonfäden.** (Mikroskopie [Wien] 12, 398–408, 1958.)

Aus Lösungen mit dest. Wasser, Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylalkohol ergibt die Substanz (s. Kolloid-Z. 145, 1, 1956) während einer ganz bestimmten Zeitphase der Trocknung *Spinnbarkeit*. Mit gleichem Ergebnis sind den Lösungen gewisse Zusätze (Kochsalz, Leim, Pektin, Globulin usw.) zugegeben worden, nur daß dadurch die ausgezogenen Fäden eigentümliche Querstreifungen bekommen. Die Dehnung beim Ausspinnen erhöht die Festigkeit der Fäden bei Abnahme ihrer Dicke. Weitere Beobachtungen betreffen das Aussehen im Streulicht. H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Coleman, B. D., A. G. Knox u. W. F. McDevit (E. I. du Pont de Nemours and Company, Carothers Research Laboratory, Wilmington, Del., USA). **Der Einfluß der Temperatur auf die Dauerbelastbarkeit bei Nylon 66.** (Text. Res. J. 28, 393–399, 1958.)

Nichtmattierter Nylonfaden wird einer konstanten Spannung unterworfen, welche nach längerer Zeit zum Bruch führt. Der Logarithmus der bis zum Bruch verstreichenden Zeit ist bei allen untersuchten Temperaturen eine lineare Funktion der Belastung. Die Aktivierungsenergie beträgt etwa 49 kcal. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Pohl, H. A. (Plastics Lab., Princeton University, Princeton, N.J., USA). **Spinnen von Fasern unter gleichzeitiger chemischer Reaktion.** (Text. Res. J. 28, 473–477, 1958.)

Während bei den üblichen Spinnverfahren synthetischer Fasern der Viskositätsanstieg der Spinnlösung durch Abkühlung (Schmelzspinnen), durch Verdampfung des Lösungsmittels (Trockenspinnverfahren) oder durch Coagulation (Naßspinnen) erfolgt, wird vom Verfasser ein Polymerisationsvorgang hierfür benutzt. Die verwendeten Rohstoffe sind Silikonöl, Phenol-Formaldehyd, Polyacrylsäure und Polystyrol mittleren Polymerisationsgrades und die Ausgangsmaterialien für Polyurethan. Nach dem Austritt aus der Spinn Düse wird die Polymerisation bzw. die Fortführung der Polymerisation bzw. die Vernetzung durch Wärme, Bestrahlung oder durch bereits vorher zugegebene Katalysatoren bzw. Peroxyde erzielt. In einem Fall gelang es, durch nachträgliches Tempern eine Reißfestigkeit von 4 g/den zu erreichen. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Hookway, D. C. (British Nylon Spinners Ltd., Pontypool, Großbritannien). **Die Kalt-Verstreckung von Nylon 66.** (J. Text. Inst. 49, P 292–P 316, 1958.)

Isotroper Brechungsindex und Doppelbrechung von langsam verstrecktem Nylon werden untersucht sowie die Abhängigkeit des Kraft-Dehnungs-Diagramms von den Verstreckungsbedingungen. Unter bestimmten Bedingungen tritt an der Einschnürungsstelle ein negativer Druck im Innern der Faser auf, der zur Bildung von Hohlräumen führen kann. Derartige hohle Fasern können dieselbe Reißfestigkeit wie massive Fasern haben, sie besitzen aber eine geringere Dichte und sind weniger durchsichtig. Es wird eine Beziehung zwischen latenter Schmelzwärme der unverstreckten Faser, dem maximalen natürlichen Verstreckfaktor und der Verstreckungsarbeit aufgestellt. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

*Sims, R. P. A. (Canada Dept. of Agriculture, Ottawa, Ont. Kanada). **Das Viskositätsverhalten polymerisierter pflanzlicher Öle.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. 35, 257–261, 1958.)

Die Extraktion thermisch polymerisierter Leinsaat-Öle mit Aceton bei verschiedenen Temperaturen ergab bei höheren Temperaturen Fraktionen, die durch ihr hohes Molekulargewicht in Viskositätsverhalten und Mischungseigenschaften stark den Hochpolymeren ähneln. Nicht erhitztes Öl ist kein indifferentes Lösungsmittel für polymerisiertes Öl, wie aus der Änderung des Temperaturkoeffizienten der Viskositätszahl hervorging. Zwischen dem Logarithmus der Viskositätszahl und der Wurzel aus dem Durchschnittsmolekulargewicht besteht eine lineare Beziehung. A. Krekel (Frankfurt a. M.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

*Mitra, S. P. u. R. Singh (Sheila Dhar Inst. of Soil Sci., Univ. of Allahabad, Indien). **Verbesserung alkalischer Böden.** (Vijnana Parishad Anusandhan Patrika 1, Nr. 2, 1958; 9 S.)

Durch Anwendung des *Sinai*-Grases zusammen mit Phosphatmineralien konnte eine wesentliche Verbesserung alkalischer Böden in Indien erzielt werden. Durch die Phosphate entstehen dabei Phosphoproteide, die den Stickstoffverlust steuern und die Alkalität der Böden reduzieren. E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

*Nicholls, R. L. (Iowa State Coll., USA). **Boden-Stabilisierung mit organischen Kationen und Hochpolymeren.** (Diss. Abstr. 18, 989, 1958; L. C. Card No. Mic. 58–1053; Dissertation 1957; 151 S.)

Vier verschiedene Methoden zur Bodenstabilisierung mit organischen Chemikalien wurden untersucht, die sämtlich auf der Kombination zwischen der Wasserwiderstandsfähigkeit großer organischer Kationen und der Zementierungsfähigkeit von Hochpolymeren beruhen, nämlich:

1. Pfropfpolymerisation von wasserlöslichen Vinylmonomeren an große organische Kationen, die die Mineraloberfläche überziehen,
2. Bindung von Polysäure durch organische Kationen an die Bodenpartikel über 3 Reaktionsschritte.
3. Verwendung von 2 verschiedenen Polymerkationen, dem Salz eines tertiären Polyamins und dem diesem entsprechenden quaternären Ammoniumsalz.
4. Verwendung von Lignin in Kombination mit organischen und anorganischen Kationen.

Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden werden diskutiert. E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

*Bryant, P. J. (St. Louis Univ., St. Louis, Minn., USA). **Elektronenoptische Untersuchungen von Gläsern.** (Diss. Abstr. 18, 617–618, 1958; Publ. Nr. 25.114; Dissertation 1957; 97 S.)

Die Oberflächenstruktur von Soda-Kalk-Gläsern wurde mit optischen und elektronenoptischen Methoden nach verschiedenen Vorbehandlungen unter-

sucht. In jedem Falle war die Oberfläche grundsätzlich strukturell von der Innenmasse verschieden. Aufgedampfte Wismutfilme bilden anscheinend epitaxiale Niederschläge auf entlasteten Bezirken des Glassubstrates. Durch die Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen wurde die Atomstruktur verschiedener Glassorten untersucht, wobei halb-empirisch der Anteil der kohärenten Streuung durch die Molekel berechnet werden konnte. Empirisch korrigierte Werte für die zwischenatomaren Abstände in SiO_2 wurden aus sehr reinen glasigen SiO_2 -Proben ermittelt ($\text{Si}-\text{O}^{(1)}$: 1,6 Å, $\text{O}-\text{O}$: 2,5 Å, $\text{Si}-\text{Si}$: 3,2 Å, $\text{Si}-\text{O}^{(2)}$: 4,2 Å, $\text{O}(\text{q})-\text{O}^{(2)}$: 4,6 Å). E. Ühle (Frankfurt a. M.)

*Gorman, W. G. (Ohio State Univ., Columbus, O., USA). **Untersuchung der Kationenaustausch-eigenschaften von Bentonit und Anwendung auf Pharmaceutica.** (Diss. Abstr. 18, 813-814, 1958; L. C. Card No. 58-528; Dissertation 1957; 90 S.)

Nach Behandlung mit Schwefelsäure und Sättigung mit Gentraviolett wurde der Farbstoffaustritt aus einem Bentonitkationenaustauscher durch Schütteln mit einer Kationenlösung (z. B. von Procain) bestimmt. Der Umfang des Austausches nahm hier etwas mit der Temperatur zu, sowie der Konzentration der einwirkenden Lösung, ferner war der Austausch im Gleichgewichtszustande bei niedrigeren pH -Werten größer. Im allgemeinen verlief der Austausch organischer Kationen wesentlich besser als der anorganischer. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung einiger organischer Lösungsmittel in Wasser wurde ausgearbeitet, die deren Fähigkeit zur Desorption von Farbstoff von einem Farbstoffkomplex ausnützt. E. Ühle (Frankfurt a. M.)

*Plätze, E., G. Huckert u. R. Plätze (Radiologisches Institut der Universität Freiburg i. Br.). **Charakteristische Flüssigkeitsstrukturen in verdünnten Kaolinituspensionen.** (Naturwissenschaften 45, 1-3, 1958.)

Bei der Messung der Viskosität verdünnter wäßriger Kaolinituspensionen ($0-0,1 \text{ g/cm}^3$) nach der Ostwaldschen Kapillarmethode ergab sich bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit eine Überlagerung des an sich linearen Anstieges der Viskosität durch mehrere ausgeprägte Maxima, die mit der Bildung von Hydratationshüllen oder durch interionische Einwirkungen allein nicht zu erklären sind. Verff. sehen als Ursache „charakteristische Flüssigkeitsstrukturen“ an, bedingt durch Anregung weitreichender zwischenmolekularer Brückenbindungssysteme von Kristallflächen- oder -kanten zu benachbarten Kristalliten über viele H_2O -Moleküle hinweg, bzw. durch die Vernetzung der Suspension. Während sich bei makromolekularen homöopolaren Linearkolloiden ein Ordnungseffekt mit steigendem Strömungsgefälle in Form eines S-förmigen Abfalles der Viskositätskurve ergibt, steigen bei den vorliegenden Versuchen die Viskositätswerte im Maximum mit wachsendem Gefälle steil an. Dieser anomale Struktureffekt wird dadurch erklärt, daß das gekoppelte Netzsystem mit steigendem Strömungsgefälle zu verstärkten mechanischen Schwingungen erregt wird, wodurch die dissipierte Leistung anwächst.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

*Starwitz, J. (Kalle und Co., Wiesbaden-Biebrich). **Cellulosederivate in der keramischen Industrie** (Ber. Deutsche Keram. Ges. 35, 56-59, 1958.)

Es werden die für die Verwendung in der keramischen Industrie wesentlichen Eigenschaften der unter der geschützten Bezeichnung „Tylose“ von der Chem. Fabrik Kalle und Co. großtechnisch entwickelten wasserlöslichen Äther der Cellulose beschrieben. Die Methylcellulosen (MC) sind homöopolare hydrophile Kolloide, die Carboxymethylcellulosen (CMC) anionenaktive Kolloidelektrolyte. Beide haben also in keramischen Massen und Suspensionen verschiedene Wirkungen. Da die MC-Teilchen in wäßriger Lösung positiv geladen sind, führt ein kleiner Zusatz zur Flockung von negativ geladenen suspendierten Teilchen durch Ladungsaustausch. Die CMC-Teilchen sind dagegen in wäßriger Lösung stark negativ geladen, wirken also auf gleichgeladene Suspensionen nicht flockend. Ein kleiner Zusatz hat also die Wirkung eines alkalischen Elektrolyten (Wasserglas, Soda). Erst bei größeren Zusätzen tritt die Kolloidwirkung unter Verdickung (Gerüstbildung) ein, jedoch keine Flockung wie bei anorganischen Kolloiden. Sind CMC-Teilchen und anorganische Kolloide gleichzeitig in einer Tonsuspension vorhanden, so addieren sich bei kleinen CMC-Mengen die Elektrolytwirkungen beider, eventuell bis zur Flockung. Größere CMC-Mengen stabilisieren jedoch die geflockten Teilchen durch Umhüllung und machen sie sehr schwer wieder dispergierbar. Die Effekte hängen allerdings weitgehend von der Zusammensetzung der Massen, den angewandten Mengen und der Gegenwart anderer Elektrolyte ab.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

*Knapp, O. (Budapest, Ungarn). **Feststellung des Zähigkeits-Temperaturverlaufes mit Hilfe zweier Fixpunkte.** (Glastechn. Ber. 31, 94-95, 1958.)

Während A. Dietzel und R. Brückner (Glastechn. Ber. 30, 73, 1957) zur genauen Bestimmung des Zähigkeits-Temperaturverlaufes von Gläsern außer den bisher üblichen, den Transformations- und den Erweichungspunkt, noch einen dritten Fixpunkt, den Einsinkpunkt, vorschlagen, zeigt Verf. daß mit der Beziehung $\log \eta = A + B/T^3$ der Verlauf der Zähigkeit in einem großen Temperaturbereich mit zwei Fixpunkten recht gut wiedergegeben wird. Beim Heranziehen von Einsinkpunkt und Transformationspunkt ist der Fehler normalerweise nicht größer als 10-12%, meist sogar kleiner, was für eine orientierende Übersicht über den Zähigkeits-Temperaturverlauf den meisten Praktikern genügen wird.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

15. Metallforschung

*Gebhardt, E. u. H. Beyer (Max-Planck-Inst. f. Metallforschung, Stuttgart). **Einfluß von Netzmitteln auf die Korrosion von AlMg, unter besonderer Berücksichtigung der Ermüdungskorrosion.** (Z. Metallkde. 48, 232-239, 1957.)

Untersucht wird der Einfluß verschiedener Netzmittel auf das Korrosionsverhalten von AlMg, bei Verwendung von dest. Wasser, 3%iger Kochsalzlösung, Salzsäure und Natronlauge als Korrosionsmittel. Ausgeführt werden Dauertauchversuche, Spannungskorrosionsversuche und Ermüdungskorrosionsversuche. Zur Durchführung der Ermüdungskorrosionsversuche wurde eine Dauerprüfmaschine entwickelt, mit der 100 Proben gleichzeitig unter Wechselbiegebeanspruchung geprüft werden konnten.

Es zeigte sich, daß Netzmittel die Wirkung der Korrosionslösungen hemmen und auch fördern kön-

nen. Netzmittel aus derselben Stoffgruppe haben im allgemeinen gleichartige Wirkungen. Die untersuchten anionaktiven Netzmittel führten durchweg zu einer Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, außer bei Verwendung von dest. Wasser als Korrosionsmittel. Die geprüften kationaktiven Netzmittel hatten in den meisten Fällen nur geringe Wirkung, die nichtionogenen Zusätze wirkten in Natronlauge und dest. Wasser stark beschleunigend, in den übrigen Korrosionslösungen nur geringfügig.

Die auftretenden Reaktionen werden erörtert und Hinweise für eine mögliche Deutung der verschiedenen Erscheinungen gegeben. Dabei wird die Wirkung von Deckschichten, die Inhibition und die Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch Netzmittel besonders berücksichtigt.

F. Peters (Hagen/W)

*Reininger, H. (Bad Schandau/Elbe). **Weiterentwicklung der Metallspritztechnik.** (IV). (Metalloberfläche 11, B 177-181, 1957.)

Aufgrund von 91 Quellenangaben werden im einzelnen besprochen: Technische Hilfsmittel des Metallspritzverfahrens, Haftgrundvorbehandlung, Gefüge und Eigenschaften, Nachbehandlung der Überzüge, Spritzlöt- und Schweißverfahren, Rostschutzüberzüge, Korrosionsschutzüberzüge, Verzunderungsschutz, Flammgespritzte Lager, Reparaturen und Fertigung, Prüfung der Spritzschichten.

F. Peters (Hagen/W)

*Altenpohl, D. (Singen/Hohentwiel). **Über das Verhalten von Korn- und Subkorn Grenzen bei der Reaktion zwischen Aluminium und Wasser.** (Z. Metallkde. 48, 306-311, 1957.)

Die Zusammensetzung und Alterung von verschieden hergestellten Böhmit-Schichten wird mit Differentialthermoanalyse und Infrarotspektren untersucht. Die von der Reinheit des Aluminiums abhängende Korngrenzenkorrosion kann durch Eindiffusion von Wasserstoff in Korngrenzen, die nicht durch Fremdatome der Verunreinigungen blockiert sind, erklärt werden.

F. Peters (Hagen/W)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

*Powers, G. W., Jr. u. F. J. Piehl (Res. Dept., Standard Oil Co. [Indiana], Whiting, Ind., USA). **Eine schnell durchführbare chromatographische Analyse von seifenverdickten Schmierfetten.** (Anal. Chem. 30, 28-31, 1958.)

Die konventionellen Methoden zur Seifen- und Ölbestimmung in Schmierfetten sind umständlich und zeitraubend. Deshalb wurde eine einfache chromatographische Methode zur Analyse von Fetten, die sich aus Petroleum, Silikonen und Esterölen zusammensetzen, entwickelt. Vier bis sechs Proben können in acht Stunden analysiert werden. Die Genauigkeit der Methode ist vergleichbar der der ASTM-Extraktionsmethode. Überschneidungen, die von kleineren Komponenten des Fettes herrühren, kann man vernachlässigen.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

*Murphy, J. E. u. W. C. Schwemer (Applied Res. Dept., S. C. Johnson & Son, Inc., Racine, Wis., USA). **Infrarot-Analyse von Poliermittel-Emulsionen.** (Anal. Chem. 30, 116-126, 1958.)

Die qualitative Bestimmung von Wachsen, Harzen, Polymeren und Emulgiermittelanteilen in Poliermitteln mit Hilfe der Infrarot-Spektralanalyse wurde durchgeführt. In 31 Abbildungen werden die Spektren der gebräuchlichen Komponenten von Poliermitteln und von einer Reihe emulsionsbildender Amine, die in Form ihrer Hydrochloride untersucht wurden, wiedergegeben. Durch Trennung der Produkte in ihre Komponenten und anschließende IR-Spektralanalyse können auch quantitative Bestimmungen der Anteile mit guter Genauigkeit vorgenommen werden.

A. Kreckel (Frankfurt a. M.)

*Oesterle, K. M. (Küßnacht und Killwangen, Schweiz). **Kinetik der Lackharze im elektrostatischen Feld. Strahlzerfall, Dielektrizitätskonstante und Molekülbau.** (Farbe und Lack 64, 368-372; 421-430, 1958.)

Die Kinetik von Lackharzpartikeln im elektrostatischen Feld wird auf der Grundlage der Maxwell'schen Theorie verfolgt. Dabei ergab sich Übereinstimmung der so errechneten Flugbahn mit der experimentell bestimmten. Im Anschluß an eine Untersuchung des Zerfalls eines Lackstrahles im freien Fall wird der Zerfall unter dem Einfluß des elektrostatischen Feldes behandelt. Die Kinetik dieses Vorganges liefert die Grundlagen zur Beurteilung der rein elektrostatischen Zerstäubbarkeit, die näherungsweise von der Dielektrizitätskonstanten (ϵ), bzw. von dem durch den Quotienten $\epsilon/\text{Oberflächenladungsdichte}$ gesteuerten, elektrostatischen Strahlzerfall abhängt. Eine genauere Wiedergabe der Verhältnisse erreicht man, wenn an Stelle der ϵ das Dipolmoment μ gesetzt wird, wie sich am Beispiele der reinen Lösungsmittel zeigt. Da ein enger Zusammenhang zwischen Dipolmoment und chemischer Konstitution besteht, ergibt sich die Möglichkeit, aus letzterer auf Dipolmoment und ϵ und damit indirekt auf die elektrostatische Zersprühbarkeit eines Stoffes zu schließen.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Berichtigung

zur Arbeit

Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit makromolekularer Stoffe

Von W. Holzmüller und H. Münz

Kolloid-Z., 159, 25-28

Durch ein bedauerliches technisches Versehen wurden in der Druckerei die Abbildungen 3 und 4, sowie 6 und 7 miteinander vertauscht.

Fortschritte der Immunitätsforschung

Herausgegeben von
Prof. Dr. H. Schmidt – Freiburg i. Br.

**Band 1: H. Schmidt,
Die Konglutination – Das Komplement**
Etwa VIII, 115 Seiten mit 9 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 15,—

**Band 2: H. Schmidt,
Das Properdin**
Etwa VIII, 120 Seiten mit 15 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 18,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

**Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt**

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

**Band 1: Fester Zustand der hochpolymeren
Substanzen**

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg
vom 16.–17. 5. 1950 (*Sonderausgabe aus
Kolloid-Zeitschrift, Band 120*)
IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

**Band 2: Das Relaxationsverhalten der
Materie**

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg
vom 2.–4. 10. 1953 (*Sonderausgabe aus
Kolloid-Zeitschrift, Band 134*)
IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart.
DM 24,—

**Band 3: Abhängigkeit der Eigenschaften
Hochpolymerer von der Vorgeschichte**

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nau-
heim vom 22.–23. 4. 1958 (*Sonderausgabe
aus Kolloid-Zeitschrift, Band 161*)
Etwa IV, 160 Seiten mit 99 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 24,—

**Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt**

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost – Göttingen

Band 1: W. Jost, Diffusion
Methoden der Messung und Auswirkung
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,—

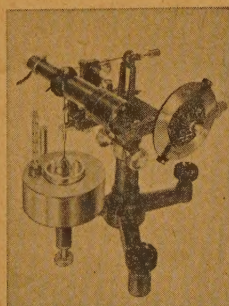
Band 2: H. Röck:
**Ausgewählte moderne Trennverfahren
zur Reinigung organischer Stoffe**
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,—

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
ca. XII, 160 Seiten mit 83 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 35,—

Band 4: B. Honigmann:
**Gleichgewichts-
und Wachstumsformen von Kristallen**
XII, 161 Seiten mit 80 Abb. 1958.
Kart. DM 26,—

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

**Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt**



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der
Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten.

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:

Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14 oder

Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.

Berichte, Sammelreferate und Referate an:

Dr. E. Uhlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.

Patentberichte an:

Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.

Rezensionsexemplare und sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.

Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.

75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.

Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzuzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.

Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.

Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36** (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95 697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46 626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.